ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE

PRÉSENTÉE AU

CONCOURS D'AGRÉGATION

DU 20 AVRIL 1899

(SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE).

CONSTANTES PHYSIQUES

UTILISÉES POUR LA

DÉTERMINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES,

PAR M. AUGUSTE MOUROT,

Docteur ès Sciences,

Pharmacien de première classe, Licencié ès Sciences mathématiques et physiques,

Préparateur-adjoint près l'École des Hautes Études.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1899

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE

PRÉSENTÉE AU

CONCOURS D'AGRÉGATION

DU 20 AVRIL 1899

(SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE).

CONSTANTES PHYSIQUES

UTILISÉES POUR LA

DÉTERMINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES,

PAR M. AUGUSTE MOURLOT,

Docteur ès Sciences,
Pharmacien de première classe, Licencié ès Sciences mathématiques et physiques,
Préparateur-adjoint près l'École des Hautes Études.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1899

JUGES DU CONCOURS.

MM. Riche, *Président*.
Jungfleisch.
Le Roux.
Bouchardat.
Moissan,
Villiers-Moriamé.
Massol.

JUGES SUPPLÉANTS.

MM. Prunier.
Leidié.
Gautier.
Ouvrard.

SECRÉTAIRE.

M. Massol.

CANDIDATS.

MM. Bélugou.
Causse.
Cauro.
Charon.
Cousin.
Delépine.
Fonzes-Diacon.
Guerbet.
Imbert.
Lebeau.
Lefèvre.
Moureu.
Mourlot.
Tassilly.

CONSTANTES PHYSIQUES

UTILISÉES POUR LA

DÉTERMINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES.

GÉNÉRALITÉS.

Avant de décrire les différentes méthodes actuellement utilisées pour la détermination des poids moléculaires, il nous paraît utile d'exposer quelques idées théoriques relatives à la constitution de la matière et le rôle de la molécule dans les diverses substances.

Tout d'abord, et par définition, la molécule est la plus petite partie d'un corps pouvant exister à l'état libre.

Les divers corps sont visiblement formés de particules séparées entre elles par un espace infinitésimal; nous en avons la preuve dans les phénomènes de porosité que certains métaux, homogènes en apparence, nous offrent : l'or par exemple.

La dilatation des corps sous l'action de la chaleur ne pourrait également se comprendre si l'on admettait la *continuité* de la matière.

Un corps quelconque est donc formé de petites particules ou molécules, séparées entre elles par des intervalles qui ne sont pas forcément égaux et susceptibles de s'attirer d'après une loi encore inconnue.

Si nous supposons le corps d'homogénéité parfaite, c'est-à-dire formé par des particules égales séparées par des espaces

égaux, nous aurons un état qui se trouve réalisé soit dans les liquides homogènes, soit dans les corps solides cristallisés dans le système cubique, soit dans les gaz parfaits.

Il y a toutefois une grande distinction entre ces derniers et les corps solides ou liquides : dans les corps solides ou liquides, les particules ou molécules sont plus ou moins énergiquement attachées les unes aux autres ; pour les corps gazeux, les molécules sont non seulement indépendantes, mais elles sont encore douées de mouvements divers (rotation et translation) infiniment rapides.

Il en résulte que, lorsqu'un gaz se trouve placé dans un récipient quelconque, les diverses molécules exercent sur les parois de ce récipient une certaine pression qui est appelée la *pression* ou *force élastique du gaz*.

Considérons deux gaz différents, chlore et azote, par exemple, et supposons que la force élastique de ces gaz pour une même température soit la même dans un même récipient, il nous est facile de montrer que, dans ces conditions, les deux gaz possèdent le même nombre de molécules.

Cette remarque importante est due à Avogadro et Ampère et constitue la base de la détermination des poids moléculaires des substances gazeuses ; sa démonstration repose sur les principes suivants :

1° Les vitesses de diffusion des gaz varient en raison inverse de la racine carrée de la densité (Graham) ;

2° La puissance vive $\frac{1}{2}\Sigma mv^2$ d'une certaine masse gazeuse peut être considérée comme la pression ou force élastique de ce gaz (*Théorie cinétique*).

Désignons alors par N_1 et N_2 le nombre des molécules correspondant à un même volume des deux gaz pris sous la même pression. Soient également

les masses des molécules, μ_1, μ_2

les vitesses de diffusion. v_1, v_2

On aura la relation

$$(1) \qquad \frac{v_1^2}{v_2^2} = \frac{N_2 \mu_2}{N_1 \mu_1}.$$

D'autre part, si l'on désigne par u_1, u_2 les vitesses de translation, les forces vives respectives sont

$$N_1 \mu_1 u_1^2,$$

$$N_2 \mu_2 u_2^2$$

et comme elles sont égales, la pression étant la même, on a

$$(2) \qquad \frac{u_1^2}{u_2^2} = \frac{N_2 \mu_2}{N_1 \mu_1}.$$

Des égalités (1) et (2) on déduit

$$\frac{v_1^2}{v_2^2} = \frac{u_1^2}{u_2^2},$$

c'est-à-dire

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{u_1}{u_2}.$$

Mais de nombreuses expériences ont montré que les vitesses de diffusion ne sont pas modifiées dans le mélange de plusieurs gaz; il en sera donc de même des vitesses de translation qui leur sont proportionnelles, ce qui entraîne l'égalité

$$\mu_1 v_1^2 = \mu_2 v_2^2$$

et d'après l'égalité (1)

$$N_1 = N_2.$$

Les gaz considérés sous le même volume, la même pression, renferment donc le même nombre de molécules. La constitution de la molécule n'est d'ailleurs pas exactement connue; d'une façon générale on sait qu'elle est susceptible de se diviser, dans ses diverses combinaisons, en un certain

nombre de particules nommées *atomes*. Parmi les expériences décisives à cet égard nous citerons :

1° *L'action réciproque de l'oxygène et de l'hydrogène.* — On ne peut admettre, en effet, que l'oxygène et l'hydrogène existent à l'état d'atomes isolés, car on ne pourrait s'expliquer pourquoi les deux gaz ne se combinent pas immédiatement pour former de l'eau. Au contraire, admettons que la molécule de ces gaz soit formée de plusieurs atomes, on conçoit qu'il faudra un certain travail de désagrégation moléculaire pour opérer la combinaison.

Nous avons une nouvelle preuve en considérant les phénomènes d'état naissant; en effet, la réaction du sodium sur l'eau s'effectue suivant la relation

$$Na + H^2O = NaOH + H,$$

ce qui nous montre que l'hydrogène ainsi produit se trouve à l'état d'atome, puisque, ainsi que nous allons le voir, la molécule H est formée de deux atomes. L'hydrogène produit par la réaction du sodium sur l'eau possédera donc une puissance d'affinité bien supérieure à celle de l'hydrogène libre, ce qui a été vérifié par de nombreuses expériences chimiques.

2° *Réaction entre le chlore et l'hydrogène.* — Nous savons que des volumes égaux d'hydrogène et de chlore, considérés sous la même pression et à la même température, nous donnent par leur combinaison un volume 2V d'acide chlorhydrique.

Ce fait expérimental ne peut s'expliquer qu'en admettant pour les molécules d'hydrogène et de chlore la constitution diatomique.

En effet, on conçoit qu'un atome d'hydrogène ait pu s'unir à un atome de chlore pour donner une molécule d'acide chlorhydrique.

On convient actuellement de prendre, comme poids ato-

mique unité, le poids de l'atome d'hydrogène; nous en déduisons que le poids de la molécule d'hydrogène et le poids de la molécule de chlore sont tous deux égaux à 2.

Comparons maintenant un certain volume d'un gaz quelconque, dans certaines conditions de température et de pression, avec le même volume d'hydrogène dans les mêmes conditions. La molécule d'hydrogène est formée de deux atomes, de sorte que, en appelant N le nombre de molécules, la masse totale du volume d'hydrogène considéré sera $2N$; sans faire aucune hypothèse sur la constitution moléculaire du gaz que nous comparons à l'hydrogène, désignons le poids de sa molécule par Pm; la masse du gaz sera PmN; par suite le rapport $\frac{2N}{NPm}$ représente le rapport des densités des deux gaz, et nous pouvons écrire

$$\frac{2N}{NPm} = \frac{0,0692}{d},$$

ce qui donne

$$Pm = \frac{2}{0,0692} \times d,$$

c'est-à-dire

$$Pm = 28,88 \times d.$$

En résumé, le poids moléculaire d'un gaz ou d'une vapeur s'obtient en multipliant la densité de ce gaz ou de cette vapeur par rapport à l'air par la constante 28,88.

La détermination des poids moléculaires des substances gazeuses est donc liée à celle des densités des gaz et des vapeurs.

Nous avons donc, comme première constante physique utilisée pour la détermination des poids moléculaires des gaz et des vapeurs :

La densité.

En ce qui concerne les corps que la chaleur peut altérer avant leur transformation en vapeur, nous étions dans la plus complète ignorance sur leur poids moléculaire, jusqu'au jour

où J.-H. Wan t' Hoff, d'Amsterdam, put, à la suite de nombreuses expériences, énoncer le principe suivant :

« Les molécules des corps solides ou liquides dissous dans un solvant approprié possèdent la mobilité idéale des molécules gazeuses, exerçant ainsi sur les parois une pression (pression osmotique) en tout comparable à la force élastique des gaz. »

En nous réservant d'indiquer dans les Chapitres suivants comment on arrive à mesurer cette pression, représentons-la par F pour un poids p de la substance, dissous dans un volume donné du solvant.

Soit F′ la nouvelle valeur de la pression osmotique correspondant à un poids p' de la même substance dissoute dans un volume égal du solvant; l'expérience nous montre que nous avons

$$\frac{F}{F'} = \frac{p}{p'}.$$

Nous en concluons que F est proportionnel au poids de matière dissoute, ce qui nous permet d'écrire $F = Kp$.

Tout en conservant le même volume du solvant, opérons sur une autre substance avec le même poids de matière dissoute; nous obtiendrons une autre valeur de la pression osmotique et l'expérience nous montre que le rapport des pressions osmotiques est égal au rapport inverse des poids moléculaires, ce qui nous conduit à l'expression

$$F = \frac{\alpha p}{M}.$$

Dans cette formule, M désigne le poids moléculaire déterminé par la formule

$$Pm = 28,88 \times d.$$

Opérons maintenant sur une substance non susceptible de se réduire à l'état gazeux, mais capable de se dissoudre,

dans le solvant précédemment employé; nous obtiendrons une valeur F_1 de la pression osmotique

$$F_1 = \frac{\alpha p}{M},$$

ce qui nous donne

$$M = \frac{\alpha p}{F}.$$

Par définition le nombre ainsi trouvé sera appelé *poids moléculaire* de la substance dissoute.

La mesure directe de F, pression osmotique, étant très difficile, les progrès sur la détermination des poids moléculaires eussent été très lents sans la découverte faite par M. Raoult, de Grenoble, qui le premier vit la relation existant entre la pression osmotique et les phénomènes physiques suivants :

1° Abaissement du point de congélation des dissolutions salines;

2° Élévation de la température d'ébullition des mêmes solutions.

Ces deux phénomènes physiques sont actuellement désignés sous le nom de *cryoscopie* et de *tonométrie*.

Nous résumerons rapidement le principe de la méthode concernant l'un de ces phénomènes, la tonométrie par exemple :

1° Tout corps dissous dans un liquide défini en élève le point d'ébullition ;

2° Si l'on appelle *coefficient d'abaissement* le nombre de degrés exprimant la différence entre les points d'ébullition de la solution pure et de la solution contenant 1^{gr} de substance pour 100^{gr} du solvant, le produit du coefficient d'abaissement par le poids moléculaire est une constante pour le même solvant.

Nous voyons donc que la fixation des poids moléculaires

reviendra dans ce cas à déterminer les températures d'ébullition.

En résumé, pour les substances susceptibles d'être amenées à l'état gazeux sans décomposition, le poids moléculaire se détermine par la formule

$$Pm = 28,88 \times d.$$

Pour les substances que la chaleur altère en les transformant en vapeur, mais qui sont susceptibles de se dissoudre dans un solvant approprié, les poids moléculaires se déterminent en admettant pour ces corps les lois physiques : 1° abaissement du point de congélation des dissolutions salines; 2° élévation du point d'ébullition des mêmes solutions; lois vérifiées pour des substances dont le poids moléculaire satisfait à la relation

$$Pm = 28,88 \times d.$$

Tout ce qui précède est relatif au poids moléculaire de la substance gazeuse ou dissoute.

Nos connaissances sur le poids moléculaire à l'état liquide sont beaucoup moins importantes; on admet généralement que les molécules liquides sont formées par l'union d'un grand nombre de molécules gazeuses. La seule méthode expérimentale sur la détermination des poids moléculaires des liquides est due à Ramsay; elle est basée sur la variation de la tension capillaire avec le poids moléculaire; nous l'exposerons dans la suite.

En ce qui concerne le poids moléculaire à l'état solide, la Science ne nous offre jusqu'à ce jour aucune certitude.

Il est très probable que les molécules sont très complexes; il n'y a, en effet, aucune raison d'admettre que la molécule du soufre solide renferme moins de six atomes par molécule puisque, à l'état gazeux et jusque vers 500°, le nombre des atomes est égal à 6.

La complexité de la molécule solide peut d'ailleurs nous

servir à expliquer les divers états allotropiques d'un corps simple, le carbone, par exemple; le charbon amorphe, le graphite, le diamant seraient produits par des agglomérations différentes des molécules.

Il y a toutefois lieu de signaler les relations existant entre les poids moléculaires des corps solides ou liquides et certaines de leurs constantes physiques :

La densité;
La capacité calorifique;
La chaleur de volatilisation;
Le volume moléculaire.

Nous diviserons ce travail en différents Chapitres dont chacun d'eux sera consacré à la détermination de l'une des constantes physiques précédemment indiquées et à son application à la recherche des poids moléculaires.

CHAPITRE PREMIER.

DENSITÉ.

Le poids moléculaire des substances gazeuses se détermine par la relation

$$P_m = 28,88 \times d.$$

Tout revient donc à trouver la densité des gaz ou des vapeurs.

Nous exposerons dans l'ordre chronologique les diverses méthodes connues.

Rappelons tout d'abord la définition de la densité d'un gaz ou d'une vapeur sèche : c'est le rapport qui existe entre le poids d'un certain volume de ce gaz ou de cette vapeur et le poids du même volume d'air pris à la même température et à la même pression.

En ce qui concerne les gaz la température choisie est 0° et la pression 76^{cm}; pour les vapeurs, la température est variable. Il y a donc lieu de diviser ce Chapitre et de considérer séparément : 1° la densité des gaz; 2° la densité des vapeurs.

DENSITÉ DES GAZ.

1° *Méthode de Dumas et Boussingault.* — On prend un ballon d'une dizaine de litres de capacité dont le col porte un robinet pouvant se visser sur la machine pneumatique.

Ce ballon est pesé vide, puis ensuite plein d'air et finalement plein du gaz dont on cherche la densité; en soustrayant

du poids obtenu dans les dernières pesées le poids du ballon, on aura évidemment le poids du gaz et le poids de l'air sous un même volume et sous la même pression si l'on admet que durant ces diverses pesées la pression atmosphérique n'a pas varié.

Il est d'ailleurs possible de déterminer l'influence des causes perturbatrices, mais il est préférable de les éliminer, ce qui a été fait par Regnault.

1° *Méthode de Regnault : Description de l'appareil.* — La partie principale est un ballon de verre fermé par une tubulure à robinet. Sur ce robinet on peut en visser un deuxième à l'aide duquel on peut faire communiquer à volonté le ballon, soit avec une machine pneumatique, soit avec les tubes dans lesquels le gaz est amené.

Mode opératoire. — Après un premier remplissage, on fait le vide dans le ballon placé dans un vase plein de glace, puis on le remplit de nouveau et l'on répète plusieurs fois de suite la même opération. On retire alors le ballon de la glace, en ayant soin de l'essuyer sans frottement. On le porte ensuite dans la balance, où l'on en fait la tare en se servant d'un ballon compensateur ayant sensiblement le même volume extérieur que lui. On reporte ensuite le ballon dans la glace et l'on y fait le vide autant que possible, en ayant soin de noter la pression finale h.

Théorie. — Désignons par p la perte de poids subie par le ballon ; on peut dire que p grammes représentent le poids du gaz qui occupait le ballon sous la pression $H - h$ et à 0° ; la loi de Mariotte nous permet d'en déduire le poids P du gaz, qui occuperait la capacité totale du ballon sous la pression 76^{cm} et à la même température 0° ; nous avons, en effet, la relation

$$\frac{P}{p} = \frac{76}{H - h}.$$

Répétant les mêmes opérations avec l'air, nous obtenons la nouvelle relation

$$\frac{P'}{p'} = \frac{76}{H' - h'}.$$

De ces deux égalités on déduit

$$d_0 = \frac{P}{P'} = \frac{p}{p'} \frac{H' - h'}{H - h}.$$

DENSITÉS DES GAZ QUI ATTAQUENT LE CUIVRE.

La méthode de Regnault doit être légèrement modifiée; on opère tout d'abord à la température ordinaire (tH). On se sert d'un flacon bouché à l'émeri que l'on tare plein d'air sec dans les conditions précédentes; par déplacement, on l'emplit du gaz considéré. Soit π le poids qu'il faut ajouter à la tare pour rétablir l'équilibre. On aura

$$\pi = \text{poids du gaz} - \text{poids de l'air}$$
$$= V \times 0{,}001293 \times \frac{H}{76}\left(\frac{d}{1+\alpha t} - \frac{1}{1+\alpha t'}\right),$$

dans laquelle V représente le volume du flacon, que l'on déterminera préalablement.

PERFECTIONNEMENTS DE M. A. LEDUC (1).

M. Leduc a repris récemment les mesures de Regnault et y a apporté les perfectionnements suivants :

1° Mesure de la pression atmosphérique et de la pression résiduelle au moyen d'appareils perfectionnés;

2° Pesées au *dixième de milligramme*, à l'aide de la ba-

(1) LEDUC, *Comptes rendus*, 1897-1898.

lance Collot, ce qui lui a permis de réduire de 10^{lit} à 2^{lit} environ les dimensions du ballon à gaz;

3° Emploi d'un ballon de verre à robinet de verre, sans garniture métallique et sans mastic; ce nouveau ballon permet de déterminer la densité du chlore et des gaz acides, aussi bien que celle des gaz neutres;

4° Le vide étant fait avec une machine à mercure, le ballon est taré successivement vide, puis plein de gaz et vide de nouveau; on élimine ainsi l'influence des pertes de poids du ballon dues aux essuyages successifs;

5° Enfin, M. Leduc tient compte de ce que le ballon subit une légère contraction quand on y fait le vide, ce qui correspond à une diminution de la poussée atmosphérique de $0^{mg},2$ par litre environ.

Il a trouvé par cette méthode des nombres sensiblement différents de ceux admis jusqu'ici.

Oxygène	1,1050
Hydrogène	0,06947
Azote	0,9720
Protoxyde d'azote	1,0387

Les poids moléculaires des divers gaz ne sont donc pas connus avec une rigoureuse exactitude; c'est qu'en effet les lois de Mariotte et de Gay-Lussac ne sont que des lois limites vraies seulement pour des pressions très faibles : il y a donc lieu de tenir compte de la compressibilité du gaz pour la détermination de son poids moléculaire. On doit à M. D. Berthelot [1] quelques considérations :

« *Sur la détermination rigoureuse des poids moléculaires en partant de leurs densités et de l'écart que celles-ci présentent par rapport à la loi de Mariotte.* »

---

[1] D. Berthelot, *Comptes rendus*, 28 mars 1898.

Nous les résumerons comme il suit :

Soient

p la pression d'un gaz à une température t,
V son volume dans les conditions,
p_0 la pression atmosphérique,
V_0 le volume du gaz sous cette dernière pression et à la même température.

On aurait, si la loi de Mariotte était exacte,

$$\frac{p_0 V_0}{pV} - 1 = 0.$$

Mais, en général, cette différence n'est pas nulle; elle est au contraire proportionnelle à la différence des pressions $p - p_0$; de sorte que l'on peut écrire

$$\varepsilon = \frac{p_0 V_0}{pV} - 1 = a(p - p_0);$$

d'où l'on tire

$$a = \frac{p_0 V_0 - pV}{pV} \frac{1}{p - p_0}$$
$$= -\frac{1}{pV} \frac{d(pV)}{dp}.$$

Si nous considérons alors deux gaz sous des pressions infiniment faibles, c'est-à-dire obéissant rigoureusement aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on aura

$$p_0 V_0 = Vp\,[1 + a(p - p_0)],$$
$$p_0 V'_0 = pV[1 + a'(p - p_0)],$$

ce qui donne

$$\frac{V_0}{V'_0} = \frac{1 + a(p - p_0)}{1 + a'(p - p_0)}$$

et si p est très faible

$$\frac{V_0}{V'_0} = \frac{1 - ap_0}{1 - a'p_0}.$$

En prenant $p_0 = 1$ atm. on a finalement

$$\frac{V_0}{V'_0} = \frac{1-a}{1-a'}.$$

Cette égalité se transforme immédiatement par la considération des densités prises sous la pression atmosphérique, et devient, en désignant par M et M′ les poids moléculaires,

$$\frac{M}{M'} = \frac{(1-a)d}{(1-a')d'}.$$

Si a' représente le coefficient relatif à l'hydrogène

$$d' = 0,06947 \text{ (Leduc)}$$

et l'on obtient l'expression générale suivante :

$$M = \frac{2d}{0,06947} \frac{1-a}{1+0,00046};$$

on a coutume ordinairement de prendre 32 comme poids moléculaire de l'oxygène; celui de l'hydrogène devient alors égal à 2,01472.

Les différentes valeurs attribuées aux coefficients a et aux poids moléculaires sont alors :

	H.	Az.	CO.	O.
a..........	— 0,00046	+ 0,00038	+ 0,00046	+ 0,00076
M..........	2,01472	28,0132	28,0068	32

Le coefficient a, pour ces divers gaz, peut donc se déterminer expérimentalement; on a en effet sensiblement

$$a = -\frac{1}{V}\frac{dV}{dp},$$

et l'on voit que sous cette forme c'est le coefficient de compressibilité.

Nous renverrons aux *Méthodes physiques* pour la détermination de ce dernier.

DENSITÉ DES VAPEURS SÈCHES.

Deux méthodes principales sont employées pour les déterminer; elles sont fondées toutes deux sur la formule donnant le poids d'un volume V de vapeur à la température t, sous une pression égale à la force élastique de cette vapeur

$$P = V \times 0{,}001293 \times D \times \frac{1}{1+\alpha t} \times \frac{F}{76},$$

P étant le poids en grammes du volume V exprimé en centimètres cubes.

1° *Méthode d'Hofmann.* — Son appareil se compose d'un long tube fermé par un bout, divisé sur toute sa longueur en centimètres cubes et en millimètres; on le remplit de mercure et on le fixe verticalement, comme un tube de Torricelli, sur une petite cuve à mercure. On introduit la substance volatile, de poids connu P, au moyen d'une petite ampoule bouchée à l'émeri; le tube est chauffé par un courant de vapeur d'un liquide dont le point d'ébullition est exactement connu.

Sous l'action de la chaleur, l'ampoule se brise, le liquide contenu se vaporise complètement et le mercure descend à un niveau fixe que l'on note; on calcule la densité par application de la formule précédente. Ce procédé manque de sensibilité pour les vapeurs dont les densités sont faibles; aussi M. Troost conseille-t-il d'ajouter au tube d'Hofmann un renflement. Ajoutons que l'on ne saurait dépasser une température de 160° sans avoir à tenir compte de la tension de vapeur du mercure; aussi cette méthode est-elle remplacée dans ce cas par celle due à Dumas.

2° *Méthode Dumas.* — Son appareil consiste en un ballon de verre d'un demi-litre de capacité environ dont on a étiré le col en pointe effilée.

Mode opératoire. — On dessèche complètement le ballon et on le pèse plein d'air sec dans les conditions (H, t); puis on y introduit le liquide dont on cherche la densité de vapeur. On plonge alors le ballon dans un bain à température suffisante; la vapeur en se dégageant chasse l'air de l'appareil et, au moment où cesse le jet de vapeur, on ferme au chalumeau la pointe effilée.

Lorsque le ballon est refroidi, on l'essuie avec soin et on le pèse de nouveau; on a eu soin de noter, au moment de la fermeture du ballon, la pression H' atmosphérique et la température T du bain.

Théorie. — Dans la première pesée, on a

$$\text{tare} = \text{poids du ballon plein d'air} - \text{poussée}$$
$$= V(1 + kt) \times 0{,}001293 \times \frac{H}{76} \times \frac{1}{1 + \alpha t} - \text{poussée}.$$

Dans la deuxième pesée

$$p + \text{tare} = V(1 + kT)\,0{,}001293 \times \frac{H'}{76} \times \frac{x}{1 + \alpha T} - \text{poussée}.$$

Par différence et en admettant que la poussée soit la même dans les deux cas :

$$p = \frac{V \times 0{,}001293}{76}\left(H' \frac{1 + kT}{1 + \alpha t} x - H \frac{1 + kt}{1 + \alpha t}\right);$$

k coefficient de dilatation cubique du verre.

Ajoutons que le jaugeage du ballon s'effectue en plongeant la pointe effilée dans le mercure et en brisant l'extrémité; s'il ne reste pas d'air dans l'appareil, le ballon se remplit complètement. Dans le cas contraire, on jaugera le volume d'air restant et l'on tiendra compte de son poids dans l'équation précédente.

Méthode de Meyer. — Signalons également la méthode simple et rapide de V. Meyer, applicable surtout pour dé-

terminer la densité de vapeur des corps entrant en ébullition à des températures relativement peu élevées.

Son appareil se compose d'un tube cylindrique d'environ 100^{cc} de capacité, prolongé par un tube plus étroit et muni d'un tube de dégagement qui se rend dans une petite cuve à eau.

La substance dont on veut déterminer la quantité de vapeur est placée dans une petite ampoule à la partie supérieure : on l'a pesée au préalable. Chauffons la partie inférieure du tube et laissons tomber l'ampoule : le liquide mis en liberté se vaporise et chasse du réservoir un volume d'air égal à son propre volume; l'air ainsi déplacé est recueilli dans l'éprouvette de la cuve à eau; on peut en lire le volume, en déterminer la pression et la température, par suite son poids; le quotient du poids du liquide contenu dans l'ampoule par le poids de l'air précédemment trouvé nous donne la densité de la vapeur.

Expériences de H. Sainte-Claire Deville et Troost. — Pour des substances n'entrant en ébullition qu'à des températures très élevées, ces savants emploient un ballon en porcelaine dont l'ouverture peut être fermée par un bouchon conique; lorsque la vapeur cessera de se dégager on fondra le bouchon au chalumeau à gaz oxhydrique.

Le principe est le même que dans la méthode de Dumas; ajoutons que l'on substitue la vapeur d'iode à l'air comme terme de comparaison.

Nous donnons ci-dessous quelques résultats obtenus par cette méthode :

Température de l'étuve.		Iode.	Soufre.	Al^2Cl^6.	Al^2Br^6.	Fe^2Cl^6.
A vapeurs de soufre.....	440°	8,7	»	9,347	18,62	11,39
» de cadmium ..	860	8,70	2,23			
» de zinc.......	1040	8,71	2,23			

Cette détermination offre un puissant intérêt. On admet en effet généralement :

« Que la constitution de la molécule physique d'un corps est la même à l'état liquide et à l'état de vapeur saturée. »

Nous exposerons rapidement les méthodes connues pour la recherche de cette densité.

Méthode de Fairbairn et Täte (1). — Un récipient A reçoit un poids P connu d'eau; on le met en communication avec un deuxième réservoir contenant une quantité d'eau suffisante pour qu'elle ne se vaporise pas aux plus hautes températures que doit subir l'appareil. Il sera donc ainsi possible de savoir exactement le moment où la vapeur contenue dans le premier récipient cessera d'être saturée. On pourra alors déduire la densité de la vapeur saturée par la relation

$$P = V \times 0{,}001293 \times \frac{x}{1+\alpha t} \times \frac{F}{76}.$$

Nous donnons ci-dessous, d'après M. Zeuner, le Tableau des densités de la vapeur d'eau saturée.

Pression en atmosphères.	Température.	Densité.
0,1	46°,21	0,621
0,5	81,71	0,633
1	100,00	0,640
2	120,60	0,648
5	152,22	0,662
10	180,31	0,676

2° *Méthode de M. A. Pérot.* — Au lieu de trouver les densités de la vapeur saturée, on peut évidemment chercher

(1) Fairbairn et Tate, *Philosophical transactions*, p. 188 (1860); *Philosophical magazine*, 4e série, t. XXI, p. 230, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 249.

Jamin et Bouty, *Cours de Physique*.

les volumes spécifiques de cette vapeur. On a en effet, en désignant par u' ce volume spécifique, l'égalité

$$xu' = 1.$$

Le procédé de M. Pérot consiste à produire une atmosphère de vapeur saturée à une température connue, dans un espace vide d'air et renfermant un ballon analogue à celui de Dumas; ce ballon se remplit alors de vapeur saturée; on le ferme à l'aide d'un courant électrique, dont le circuit entoure le col, et par pesées on détermine la masse de la vapeur qu'il contient, par suite le volume spécifique de cette vapeur.

DENSITÉS DES CORPS SOLIDES ET LIQUIDES.

La détermination pratique de la densité des corps solides et des corps liquides se fait, en général, par la méthode du flacon, exposée dans les divers Traités de Physique.

Nous nous contenterons de signaler la relation entre cette densité et le poids moléculaire :

Poids moléculaire = *densité* × *volume moléculaire*,

en renvoyant au Chapitre VII pour l'exposé de la théorie du volume moléculaire.

CHAPITRE II.

PRESSION OSMOTIQUE ET SA RELATION AVEC LES POIDS MOLÉCULAIRES.

Nous avons précédemment énoncé le principe de Van t'Hoff consistant à assimiler les molécules d'un corps dissous avec les molécules d'un gaz.

Si donc, au-dessus d'une dissolution quelconque, par exemple du sucre dans l'eau, on verse avec précaution une couche d'eau pure, le sucre s'élèvera malgré la pesanteur et le mouvement ne cessera que lorsqu'il y sera disséminé d'une façon uniforme; ce phénomène est analogue à ce qui se passe quand, dans deux récipients superposés, on place des gaz de densité différente, CO^2 et Az, par exemple.

DÉFINITION EXACTE DE LA PRESSION OSMOTIQUE.

Imaginons une paroi semi-perméable, c'est-à-dire susceptible de laisser passer l'eau pure mais non pas la matière dissoute; les molécules de cette substance exerceront sur cette paroi une pression qui se manifestera soit par l'élévation du piston ou si l'on empêche cette élévation, par la masse en grammes-force qu'il faudra placer sur ce piston. Nous appelons cette force *pression osmotique,* par analogie avec la pression ou la force élastique d'uñ gaz; car, de même que les molécules d'un gaz tendent à occuper un espace de plus en plus grand, de même les molécules de la substance dissoute

tendent à se répandre dans un volume de plus en plus grand de liquide.

MESURE DIRECTE DE LA PRESSION OSMOTIQUE.

Tout d'abord, comment obtient-on les membranes semi-perméables précédemment employées? Le problème a été résolu par Pfeffer [1] et par Hugo de Vries [2].

Pfeffer trempe un vase poreux dans une dissolution de sulfate de cuivre, et le remplit intérieurement de ferrocyanure de potassium. Il se forme alors, sur la paroi et dans ses pores, une couche adhérente de ferrocyanure de cuivre à travers laquelle l'eau peut filtrer mais non le sucre.

Au lieu d'employer le ferrocyanure de cuivre il est possible de prendre d'autres matières amorphes; nous citerons : l'oxyde de fer, la gélatine précipitée par l'acide stannique, l'acide silicique, etc.

Hugo de Vries a remarqué que le protoplasma des cellules organiques est entouré d'une membrane qui possède les mêmes propriétés.

Considérons alors le vase de Pfeffer rempli d'une dissolution sucrée, plongeons-le extérieurement dans l'eau pure et maintenons-le immobile.

Les molécules du sucre dissous exercent sur les parois du vase une certaine pression; comme ce vase est immobile, et en vertu de l'égalité de l'action et de la réaction, le liquide placé à l'intérieur du vase de Pfeffer sera soumis à une pression égale, ce qui produira une dénivellation avec le liquide extérieur; en un mot, la différence de niveau H mesure la pression osmotique.

Le dispositif précédent a été modifié par Nernst qui remplace pour de nombreux cas le vase de Pfeffer par un tube de

(1) Pfeffer, *Osmotiche Untersuchungen*. Leipsig, 1877.
(2) Hugo de Vries, *Comptes rendus*, 1880.

verre fermé à l'une de ses extrémités au moyen de la membrane de la vessie d'un animal.

MESURE INDIRECTE DE LA PRESSION OSMOTIQUE.

Relation entre cette pression et : 1° les forces élastiques de vaporisation; 2° l'élévation de la température d'ébullition; 3° l'abaissement de température de solidification.

1° Soit p la force élastique de la vapeur au niveau AB extérieur au tube semi-perméable; soit p' celle correspondante à A'B' niveau intérieur; on a

$$(1) \qquad p - p' = ah,$$

a poids spécifique de la vapeur entre les deux niveaux.

D'ailleurs, la pression osmotique P est telle que

$$(2) \qquad P = h\Delta;$$

Δ poids spécifique de la solution.

De plus

$$(3) \qquad a = 0,001293 \times \frac{d}{1+\alpha t} \times \frac{p'}{76}.$$

On déduit de ces égalités

$$P = \frac{p-p'}{p'} \frac{(1+\alpha t) \times 76\Delta}{0,001293 \times d} = K \frac{p-p'}{p'} T$$

avec

$$K = \frac{\alpha \times 76 \times \Delta}{0,001293 \times d},$$

T désignant la température absolue et K une certaine constante. C'est la formule donnée par Van t'Hoff en 1886.

2° La température d'ébullition s'élève par adjonction d'une substance qui se dissout, ce qui est d'ailleurs une conséquence du fait que la force élastique diminue; c'est ainsi que, à 80°, la force élastique de la benzine pure est de 752^{mm};

quand elle contient $2^{gr},47$, par litre, de benzoate d'éthyle; elle devient égale à 741^{mm}.

On peut d'ailleurs trouver la relation existant entre les forces élastiques p et p' et les températures d'ébullition T et T'.

L'équation de Clausius nous donne

$$L = \frac{T}{J} u' \frac{dp}{dt};$$

combinée à $pu' = RT$, elle devient

$$(\alpha) \qquad L = \frac{RT^2}{J} \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{RT^2}{J} \frac{dLp}{dT};$$

on aura de même

$$(\beta) \qquad L = \frac{RT'^2}{J} \frac{dLp'}{dT'};$$

on déduit de (α) et de (β)

$$\frac{p - p'}{p'} + JL\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right).$$

La formule de Van t'Hoff deviendrait

$$P = KTJL\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) = KJL \frac{T' - T}{T'}.$$

De l'abaissement de la température d'ébullition on pourra donc déduire

P pression osmotique.

3° Ce qui précède se répète pour l'abaissement du point de congélation des dissolutions salines, le coefficient L étant alors la chaleur de solidification.

LOIS EXPÉRIMENTALES DE LA PRESSION OSMOTIQUE.

1° *Variation de la concentration.* — Si la solution contient 1 pour 100 de substance dissoute, la pression osmotique est de $53^{cm},5$ dans le cas du sucre de canne.

A 2 pour 100, elle est de 101,6;

A 3 pour 100, de 154;

A 4 pour 100, de 208.

La pression osmotique est donc proportionnelle à la concentration.

2° *Variation avec la température.* — On obtient les résultats suivants :

t.	P.
°	atm
6,8	0,664
15,5	0,684
36	0,746

Nous sommes donc en droit de poser

$$P = P_0(1 + Kt);$$

on en déduit

$$K = \frac{P - P_0}{P_0 t}.$$

On a ainsi trouvé pour K la valeur $\frac{1}{273}$, nombre identique au coefficient de dilatation des gaz.

3° *Nature du solvant.* — Elle n'intervient pas dans la valeur de la pression osmotique.

4° *Nature de la substance dissoute.* — La pression osmotique est la même si les solutions sont équimoléculaires; cette loi est exacte pour les substances dont on peut trouver la densité des vapeurs; si on l'applique aux substances non

volatiles, elle permet de trouver le poids moléculaire de ces dernières. C'est encore la loi d'Avogadro appliquée aux dissolutions.

Elle a été vérifiée par de Vries ([1]), au moyen de la paroi protoplasmique des cellules végétales; Tammann a perfectionné son procédé.

On peut donc, résumant ces quatre lois, écrire

$$P = K \frac{m}{M} T.$$

m représente le nombre de grammes de la substance dissoute,
M » le poids moléculaire,
T » la température absolue, $273 + t$.

Or, puisque la pression osmotique obéit aux lois de Gay-Lussac et d'Avogadro, il est naturel de la comparer à celle qui serait observée si, le dissolvant étant enlevé, la substance dissoute, amenée à l'état gazeux, remplissait le volume du dissolvant à la même température.

Or Pfeffer a trouvé, pour une solution à 1 pour 100,

$$P = 49^{cm},4.$$

Si nous avons le sucre à l'état gazeux, on aura, pour sa force élastique théorique,

$$342 = 34200 \times 0,001293 \times \frac{Pm}{28,88} \times \frac{P'}{76},$$

$$P' = \frac{28,88 \times 76}{0,1293 \times 342} = 49^{cm},7,$$

sensiblement égale à P.

En résumé :

La pression osmotique est en tous points analogue à la

(1) De Vries, *Comptes rendus*, 1883.

force élastique d'un gaz et elle se calcule par la formule

$$m_{gr} = V \times 0{,}001293 \times \frac{1}{1+\alpha t} \times \frac{M}{28{,}8} \times \frac{P}{76};$$

V volume du solvant;

m_{gr} substance dissoute;

M poids moléculaire de cette substance.

On peut mettre la relation précédente sous la forme habituelle

$$PV = RT,$$

$$R = 76 \times \frac{m}{0{,}001293 \times d} \times \left(\frac{1}{\alpha} + t\right)\alpha,$$

et, si l'on emploie les unités C. G. S., on aura pour la valeur de cette constante

$$R = p_0 v_0 \alpha,$$

avec

$$p_0 = 76 \times 13{,}6 \times 981 \text{ dynes},$$

$$v_0 = \frac{m_{gr}}{0{,}001293 \times d},$$

$$\alpha = \frac{1}{273}.$$

La formule $PV = RT$ n'est pas générale; elle a en effet été déduite des seules expériences de Pfeffer sur la pression osmotique du sucre, ce qui est insuffisant.

On doit à Arrhénius [1] une démonstration théorique de cette formule, en partant de la loi de Raoult sur les tensions de vapeur. Mais, ainsi que le fait remarquer H. Crompton [2] la démonstration suppose que le dissolvant a le même poids moléculaire à l'état liquide et à l'état de vapeur. Or les expériences de Ramsay (Chapitre V) ont montré que pour l'eau, l'alcool, l'acide acétique, un certain nombre de molé-

(1) Arrhénius, *Zeit. phys. Ch.*, t. III, p. 115; 1889.

(2) H. Crompton, *Chem. Soc.*, t. LXXI et LXXII, p. 925-946; 1er août 1897.

cules gazeuses s'associaient pour former une molécule liquide; la démonstration d'Arrhénius n'est donc exacte que pour les dissolvants normaux ou monomoléculaires.

Il suffit de répéter le raisonnement d'Arrhénius pour les corps associés et l'on arrive, en appelant

x nombre de molécules du solvant associées à l'état liquide,

a » » » » de vapeur,

X_1 » du corps dissous associées dans la dissolution,

à la formule

$$PV = RT\frac{x}{aX_1}.$$

PRESSION PLASMOLYTIQUE.

On rattache à la pression osmotique la pression plasmolytique utilisée par M. Hugo de Vries (1) qui remarqua le premier l'état semi-perméable du sac protoplasmique de la cellule vivante.

Avec les cellules du *Tradescantia Discolor* il fit les expériences que l'on peut répéter comme il suit :

1° La cellule est tout d'abord entourée d'une solution d'azotate de potassium dont on fera varier la concentration; il arrivera un moment où la concentration sera telle que le protoplasma se détachera des parois qui le contiennent : on note alors le poids de sel dissous;

2° On recommence l'expérience avec une solution d'un autre sel.

Ajoutons qu'il est possible de saisir au microscope le moment où le protoplasma se détache de ses parois.

On reconnaît alors que les poids de sels dissous dans un

(1) Hugo de Vries, *Comptes rendus*, 1883.

même volume du solvant sont proportionnels à leurs poids moléculaires : on dit que ces solutions sont *isotoniques*.

On pourra ainsi déterminer les poids moléculaires de toutes les substances dont les solutions aqueuses peuvent provoquer dans les cellules végétales le phénomène de la plasmolyse.

Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus par de Vries sur l'isotonie des solutions de sucre de canne et de raffinose.

Sucre de canne.	Raffinose.	Rapport.
$0^{mol},19$	10,5	5,526
0,17	10,5	6,176
0,17	10,0	5,882
0,20	12,5	6,250
	Moyenne........	5,957

Nous concluons de ces résultats qu'une solution contenant 5,957 pour 100 de raffinose cristallisée est isotonique avec une solution contenant $0^{mol},1$ de sucre de canne.

Le poids moléculaire de la raffinose sera donc voisin de 595,7, comme l'avaient tout d'abord trouvé MM. Loiseau et Scheibler.

CHAPITRE III.

CRYOSCOPIE.

I. — Point de congélation des dissolutions.

Blagden (¹) avait trouvé, dès 1788, que l'abaissement du point de congélation de certaines dissolutions salines est proportionnel à la quantité de sel dissous.

L'étude de cette loi fut poursuivie par Despretz (²), Rossetti (³), de Coppet (⁴) et Rüdorff (⁵).

Nous donnons ci-dessous les conclusions dues à Rüdorff dont le travail a été le plus étendu :

« 1° La loi de Blagden est exacte pour certains sels, tels que les chlorures de potassium, d'ammonium, etc.;

» 2° Pour d'autres sels, le rapport $\frac{C}{P}$ de l'abaissement C du point de congélation à la quantité P de sel dissous croît toujours avec P. M. Rüdorff croit pouvoir expliquer cette différence en admettant que, dans le premier cas, le sel dissous existe à l'état anhydre dans la dissolution, tandis que,

(¹) Blagden, *Philosophical Transactions*, p. 143 et 311; 1788.

(²) Despretz, *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. LXX, p. 5, et t. LXXIII, p. 296.

(³) Rossetti, *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XVII, p. 370.

(⁴) De Coppet, *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XXIII, p. 366.

(⁵) Rudorff, *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XVII, p. 480.

dans le second, la substance dissoute est un hydrate à proportions définies.

» 3° Enfin, certains sels, le chlorure de sodium par exemple, ne peuvent être rangés dans aucune de ces deux catégories; il en résulterait un changement d'état du sel dissous avec la concentration. »

Cette hypothèse fut confirmée par les recherches de M. Guthrie [1] sur les solutions de sel marin.

On sait que si l'on soumet au refroidissement une solution étendue de sel dans l'eau, la glace se formera à une température d'autant plus basse que le poids de sel dissous est plus grand; mais, ainsi que l'avaient reconnu Tyndall [2] et Faraday [3], c'est de l'eau pure qui se congèle.

Il n'en est pas de même si la température s'abaisse à $-22°$; dans ce cas la masse cristalline obtenue répond à la formule $NaCl + 10H^2O$, renfermant environ 23 pour 100 de sel anhydre.

D'autres expériences ont montré que la plupart des sels étaient comme le sel marin susceptibles de s'unir à l'eau pour former des composés renfermant en général beaucoup plus d'eau que les hydrates des mêmes sels jusqu'alors connus.

M. Guthrie désigne ces combinaisons sous le nom de *cryohydrates*.

L'existence des cryohydrates pouvait donc nous faire concevoir l'inexactitude de la loi de Blagden.

Les recherches qui suivirent sont dues à M. de Coppet, qui énonça la règle suivante :

« Les substances salines de même constitution chimique abaissent le point de congélation de la même quantité, si

---

(1) Guthrie, *Philosophical Magazine*, janvier et avril 1875, septembre 1876.

(2) Tyndall, *Philosophical Transactions*, t. CXLVIII, p. 210.

(3) Faraday, *Proceedings of the Royal Society*, t. X, p. 440.

elles sont dissoutes dans l'eau en quantité proportionnelle à leurs poids moléculaires. »

Le développement de nos connaissances sur cette question fut très lent, car on ne faisait de recherches qu'en employant l'eau comme dissolvant. C'est l'honneur de M. Raoult d'avoir énoncé, en 1882, à la suite de nombreux travaux, la loi suivante qui porte son nom :

« Si l'on appelle *dissolutions équimoléculaires* celles qui contiennent pour la même quantité de dissolvant des quantités de substances dissoutes proportionnelles à leur poids moléculaire, ces dissolutions ont le même point de congélation. »

On peut représenter cette loi par la formule très simple suivante :

$$M = K\frac{P}{A},$$

dans laquelle M représente le poids moléculaire,

K un coefficient spécial, variable avec chaque dissolvant;
P le poids de matière dissoute dans 100^{gr} du solvant;
A l'abaissement du point de congélation donné par le thermomètre.

D'après cette égalité, si nous dissolvons $58^{gr},5$ de chlorure de sodium ($NaCl$) et $74^{gr},5$ de chlorure de potassium (KCl) dans une même quantité d'eau, le point de congélation de ces différentes solutions devra être le même. C'est ce que l'expérience vérifie.

La détermination de la constante K se fait en opérant tout d'abord avec un composé dont le poids moléculaire a été déterminé par la méthode des densités de vapeurs; on reconnaît facilement que K possède une valeur fixe en faisant une autre détermination avec une autre substance également vaporisable.

La constante étant déterminée par ces opérations préalables, nous aurons donc pour la détermination d'un poids

moléculaire à trouver : 1° le poids P de la matière dissoute ; 2° l'abaissement du point de congélation A.

L'appareil de Beckmann (1888) est un de ceux qui conviennent le mieux aux mesures rapides de ce genre :

Un tube A contient un thermomètre gradué en centièmes de degré et un agitateur en platine ; on introduit un poids P de la substance dans le dissolvant contenu dans l'éprouvette cryoscopique ; on place celle-ci ensuite dans une éprouvette plus large E ; enfin on fixe le tout dans le couvercle d'un vase épais pouvant contenir soit de l'eau soit un mélange réfrigérant dont la température doit être inférieure de quelques degrés au point de congélation du liquide.

On commence tout d'abord par produire la solidification du dissolvant pur ; le thermomètre descend en général au-dessous du point de congélation par suite du phénomène de la surfusion, mais il remonte à cette température au moment où une partie de la substance se solidifie ; on détermine ainsi exactement le point de congélation du dissolvant pur. On répète la même expérience après avoir introduit par la tubulure latérale la substance dont on cherche le poids moléculaire et l'on obtient une nouvelle température de congélation.

Cet appareil primitif a été modifié de nombreuses façons.

M. Raoult s'est servi tout d'abord d'un appareil cryoscopique où le refroidissement de l'éprouvette était produit par l'évaporation du sulfure de carbone ; cette évaporation refroidissait tout d'abord le liquide cryoscopique de quelques degrés au-dessous de son point de congélation. La surfusion cessant, le thermomètre remonte à un point fixe où il se maintient pendant une ou deux minutes ; c'est cette température que nous prendrons comme point de congélation du dissolvant pur. On répète la même expérience après avoir introduit un poids connu de la substance ; le point de solidification est inférieur. On a ainsi l'abaissement A ; le poids moléculaire sera donné par la relation

$$M = K \frac{T}{A}.$$

Dans un autre appareil, M. Raoult a cherché à se mettre à l'abri de toutes les causes d'erreur pouvant résulter, soit du déplacement du zéro, soit de l'incomplète immersion de la tige du thermomètre, soit de la détermination exacte de la température de solidification, soit enfin des erreurs dues au rayonnement.

L'éprouvette B est entourée par un double manchon métallique afin d'éliminer les pertes par rayonnement. Une dissolution de chlorure de calcium sépare l'éprouvette du premier manchon; le thermomètre employé est divisé au cinquantième de degré; le manchon extérieur, lesté par de la grenaille de plomb, plonge dans un mélange réfrigérant placé dans une marmite M dont le fond est percé pour permettre l'écoulement du liquide qu'elle contient. Le manchon intérieur peut s'élever ou s'abaisser au moyen d'une tige horizontale mobile sur un support vertical; enfin un agitateur en platine détermine une température uniforme dans le bain liquide. Ajoutons enfin que les températures indiquées par le thermomètre sont lues au moyen du cathétomètre.

PROCÉDÉ OPÉRATOIRE.

On commence par abaisser la température de la dissolution à 0°,25 au-dessous de son point de congélation; puis on introduit dans l'éprouvette une parcelle de la dissolution précédemment congelée dans un petit tube J qui plonge dans le mélange réfrigérant.

La sursaturation cesse et le thermomètre remonte au point de congélation réel, où il se maintient, pendant un temps variable, avec la concentration de la dissolution, mais qui, en tout cas, n'est jamais inférieur à une demi-minute. Il est essentiel d'éviter, dans cette opération, la formation de cristaux le long de la paroi de l'éprouvette, ce qui aurait lieu si l'agitation avait été insuffisante. On répète la même opération après avoir introduit un poids P de la substance dans le dissolvant et avoir déterminé le nouveau point de so-

lidification, ce qui nous donnera l'abaissement A. Nous en déduirons le poids moléculaire par la formule $M = K\frac{P}{A}$.

APPAREIL CRYOSCOPIQUE DE AUWERS.

Cet appareil est surtout employé pour éliminer toute erreur sur la vaporisation du dissolvant.

Il se compose essentiellement d'une éprouvette fermée par un bouchon percé de quatre trous; dans le premier débouche un tube à chlorure de calcium; les autres servent à introduire soit le thermomètre, soit l'agitateur, soit la substance.

La valeur de la constante K, définie par l'égalité

$$M = K\frac{P}{A},$$

varie avec le dissolvant employé; elle est égale à 39 en ce qui concerne l'acide acétique; le Tableau suivant nous donne sa valeur pour quelques liquides :

Eau	18,5
Acide acétique	39
Phénol	76
Benzine	49
Bromure d'éthylène	118
Nitrobenzine	70,7

La nature du dissolvant employé n'est pas d'ailleurs indifférente; l'acide acétique, dont le point de congélation est un peu inférieur à 17° et qui dissout un grand nombre de corps, est très employé.

Si l'on se sert de benzine, on doit la purifier préalablement par plusieurs congélations.

Le bromure d'éthylène subissant une altération lente ne sera employé qu'au moment même de l'expérience.

Ajoutons enfin que, dans une opération, il est souvent très utile de connaître au préalable le point de congélation du dissolvant pur employé.

Nous donnons dans le Tableau ci-dessous quelques résultats connus.

	Point de congélation.
	°
Eau	0,00
Benzine	4,96
Nitrobenzine	5,28
Bromure d'éthylène	7,92
Acide formique	8,52
Acide acétique	16,75
Phénol	41,2

II. — Considérations sur le coefficient d'abaissement brut et sur l'abaissement moléculaire des divers solvants.

Employons 100 grammes de dissolvant pur dans lequel nous dissoudrons P grammes de la substance; soit C l'abaissement du point de congélation correspondant.

Si le corps existe dans la dissolution à l'état anhydre ou s'il n'est ni décomposé, ni condensé, l'abaissement correspondant à 1 gramme sera $\frac{C}{P}$; on l'appelle *coefficient d'abaissement brut ou apparent*.

Nous appellerons, au contraire, *abaissement moléculaire* T le coefficient précédent multiplié par le poids moléculaire M, en sorte que nous obtenons la relation

$$T = \frac{C}{P} \times M.$$

On voit que cet abaissement moléculaire est celui qui se produit quand on a une molécule dissoute dans 100 grammes du dissolvant.

On peut alors interpréter mathématiquement les lois de Blagden et de Raoult.

$\frac{C}{P} = \text{const.}$ symbolyse la loi de Blagden; $\frac{C}{P} \times M = \text{const.}$

représentera la loi de Raoult. M. Raoult [1] a étudié les valeurs de l'abaissement moléculaire dans les divers liquides et pour les diverses classes de sels.

Nous donnons ci-dessous la représentation graphique des résultats obtenus en prenant l'eau pour dissolvant; les abscisses correspondent à l'abaissement C du point de congélation; les ordonnées représentent, soit le coefficient d'abaissement apparent, soit l'abaissement moléculaire apparent.

Chaque courbe présente une partie rectiligne; si l'on prolonge cette partie jusqu'au point de rencontre avec l'axe des ordonnées, on obtiendra ce qu'on est convenu d'appeler :

1° le coefficient d'abaissement à l'origine (cas de la *fig.* 1),
2° l'abaissement moléculaire réel (cas de la *fig.* 2) [2].

On peut d'ailleurs éviter le prolongement de la partie rectiligne si l'on connaît les coordonnées de deux des points de cette droite.

On a, en effet, en tenant compte de l'équation de la droite, l'égalité suivante

$$\text{coefficient origine} = \frac{C'' \dfrac{C'}{P'} - C' \dfrac{C''}{P''}}{C'' - C'}.$$

Les résultats généraux obtenus par M. Raoult peuvent se résumer comme il suit :

« 1° L'abaissement moléculaire réel est un nombre constant pour des corps analogues dissous dans un même dissolvant;

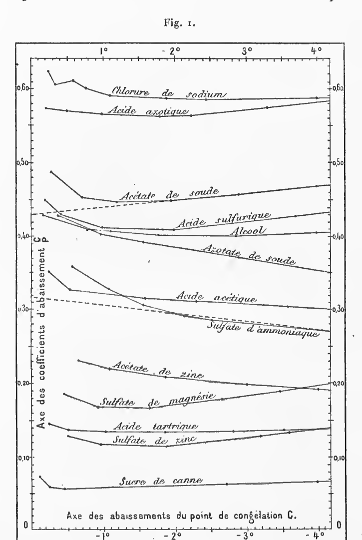
» 2° L'abaissement moléculaire réel d'un sel à acide fort, monobasique ou bibasique, est la somme des abaissements moléculaires partiels des radicaux électro-positifs et électro-négatifs dont la théorie électrochimique y suppose l'existence. »

(1) Raoult, *Annales de Chimie et de Physique.*

(2) Nous remercions sincèrement la Commission des *Annales de Chimie* de nous avoir autorisé à nous servir des *fig.* 1 et 2.

D'après M. Raoult, les abaissements moléculaires partiels

Fig. 1.

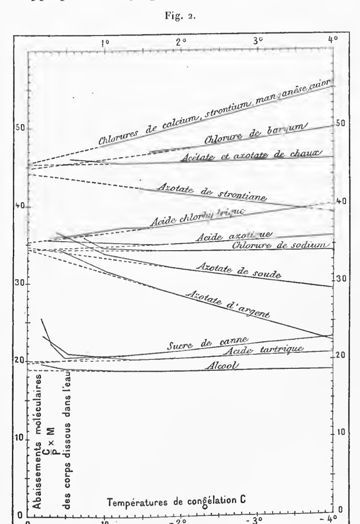


des radieaux salins auraient les valeurs suivantes, si l'on prend l'eau comme dissolvant :

Radicaux électro-négatifs monoatomiques....	(Cl, OH, AzO^3..) 19
Radicaux électro-négatifs diatomiques.......	(SO^4, CrO^4 CO^3...) 9
Radicaux électro-positifs monoatomiques.....	(H, K, Az, H'...) 16
Radicaux électro-positifs diatomiques.......	(Ba, Mg, Zn...) 8

En appliquant la règle précédente, on verra que l'abaisse-

Fig. 2.



ment moléculaire des divers sels dissous dans l'eau est donné par le Tableau suivant :

35, pour HCl; AzO^3H; $NaOH$; $NaCl$; $NaC^2H^3O^2$; AzO^3; AzH^4;

41 » SO^4H^2; CO^3K^2; $SO^4(AzH^4)^2$;

46 » $Ca(OH)^2$; $BaCl^2$; $(AzO^3)^2Cd$; $(C^2H^3O^2)^2Ca$;

17 » SO^4Mg; CrO^4Mg.

C'est ce que l'expérience vérifie.

Cette loi n'est pas toutefois générale; il y a, notamment, un abaissement moléculaire plus faible en ce qui concerne les acétates d'alumine, de sesquioxyde de fer et de plomb.

Ajoutons que, en prenant l'eau pour dissolvant, l'abaissement moléculaire des substances organiques, sauf les ammoniums, est constant et voisin de 19.

Celui des chlorures et des azotates des métaux hexatomiques Al^2Cl^6, $Al^2(AzO^3)^6$ est sensiblement égal à 130.

Nous nous proposons, dans ce qui va suivre, d'étudier successivement chaque dissolvant employé en cryoscopie et de donner les résultats connus jusqu'à ce jour.

1° *Benzine*. — On constate deux abaissements moléculaires, l'un sensiblement double de l'autre.

Pour les chlorures de soufre, d'arsenic, d'étain, les composés organiques, sauf alcools, phénols, acides (acide picrique excepté), l'abaissement moléculaire est de 49.

On obtient, au contraire, 25 pour les alcools les moins élevés dans les séries et les acides organiques.

Enfin on obtient des chiffres intermédiaires pour les alcools butyliques et amyliques. Ce dissolvant ne saurait convenir à la vératrine qui n'abaisse pas son point de congélation.

2° *Acide acétique*. — La valeur de l'abaissement moléculaire varie de 36 à 40 pour tous les composés organiques sans exception, les chlorures minéraux anhydres, les acides minéraux faibles, les acétates des métaux alcalins et des alcaloïdes; il ne diffère que pour un nombre très restreint de substances : l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acétate de magnésie; il est alors égal à 19.

L'acide acétique a été utilisé pour déterminer le poids moléculaire du tannin et des acides galliques par M. Paterno; ces corps sont en effet colloïdaux par rapport à l'eau.

3° *Acide formique*. — L'abaissement moléculaire est

généralement voisin de 28; rarement on obtient un chiffre moitié moindre 14.

4° *Nitrobenzine.* — Pour les hydrocarbures, les éthers, les aldéhydes, les acétones, les chlorures métalloïdiques, l'abaissement moléculaire est voisin de 72; il est au contraire égal à 36 pour les alcools et les acides.

5° *Bromure d'éthylène.* — On trouve deux chiffres, 118 et 58.

6° *Phénol.* — C'est à MM. Juilliard et Curchod que l'on doit les résultats suivants : pour les éthers, l'abaissement moléculaire est de 75,81; pour un grand nombre d'autres substances, 68,5. D'une manière générale, dans le phénol, l'abaissement moléculaire varie avec la nature de la substance dissoute.

7° *Aniline.* — D'après les recherches de MM. G. Ampola et C. Rimatori [1], l'aniline aurait pour constante cryoscopique 58,67. Cette constante ne varie pas avec les substances de fonctions chimiques les plus diverses, contenant ou non l'oxhydrile OH.

8° *Oxalate de méthyle.* — La cryoscopie de ce composé est due en partie à MM. G. Ampola et C. Rimatori [2]. Ils obtiennent pour la constante cryoscopique le chiffre 52,87. Les alcools et les acides montreraient dans ce solvant des valeurs anormales (trop basses); le phénol et le thymol donneraient au contraire des valeurs normales.

9° *Diméthylaniline.* — D'après les auteurs précédemment cités, la diméthylaniline se comporte d'une façon analogue aux hydrocarbures et à leurs produits de substitution.

---

(1) G. Ampola et C. Rimatori (*Gazz. chim. ital.*, t. XXVII, p. 35).

(2) G. Ampola et C. Rimatori, *Rendiconti dei Lincei*, t. II, p. 404; 1896.

Les alcools donnent en solution étendue des valeurs normales, mais pas en solution concentrée. Le phénol et le thymol donnent des valeurs trop petites.

La constante cryoscopique donnée par ces auteurs est 58,02; calculée par la règle de M. Raoult, elle est de 75,02.

DÉTERMINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES.

Ces différents résultats peuvent nous servir à déterminer le poids moléculaire d'une substance :

1° *La substance est un corps organique.* D'après les résultats précédents, si l'on prend pour solvant :

L'eau................ $M = 19 \times \frac{P}{C}$

L'acide acétique....... $M = 39 \times \frac{P}{C}$

La benzine........... $M = 49 \times \frac{P}{C}$

2° *Si le corps est de nature minérale,* les solvants sont plus restreints.

Pour les chlorures, par exemple :

Dans la benzine....... $M = 49 \times \frac{P}{C}$

» *l'acide acétique*... $M = 39 \times \frac{P}{C}$

Enfin on peut également, au moyen de ces données, trouver soit la basicité d'un acide, soit l'atomicité d'un métal.

III. — Recherches récentes sur les anomalies cryoscopiques.

On doit à MM. Auwers et Johannès (1) une série de recherches sur la cryoscopie des phénols. Généralement les composés renfermant l'oxhydrile OH font exception à la loi de Raoult et surtout dans le cas où l'on emploie la benzine comme dissolvant.

Les phénols seuls semblaient se comporter normalement.

En employant la naphtaline comme dissolvant, MM. Auwers et Johannès sont arrivés aux résultats suivants, relatifs aux phénols substitués et à certains acides aromatiques :

1° Les phénols substitués en position ortho se comportent normalement, c'est-à-dire que l'abaissement du point de congélation est sensiblement proportionnel à la concentration. Les phénols parasubstitués se comportent, au contraire, anormalement. Les phénols métasubstitués sont intermédiaires.

2° La nature du groupement substitué influe sur l'action de ce dernier. Les radicaux les plus actifs sont CHO, CO^2R, AzO^2, puis viennent les atomes de chlore, de brome, d'iode et, enfin, les radicaux alcoylés.

3° L'action d'un radical en position ortho est plus forte que celle du même radical en position para. Si, par exemple, le phénol est bisubstitué en ortho et en para, il se comportera normalement. C'est le cas du dinitrophénol.

Plus récemment, M. I. Zoppellari (2) a fait la cryoscopie de quelques acétates ou bases faibles en solution benzénique; il arrive aux résultats suivants :

1° Les corps liquides donnent, en général, des chiffres normaux, sauf toutefois les acétates d'aniline et de diéthylaniline;

(1) Auwers et Johannès, *D. ch. G.*, t. XXVIII, p. 2878.

(2) I. Zoppellari, *Gazz. chim. ital.*, t. XXVI (I), p. 255; *Bulletin Soc. chim.*

2° Les corps solides, au contraire, donnent des valeurs très petites;

3° Les acétates de diéthylamine, de conicine, de dipropylamine, de diisoamylamine et de pipéridine fournissent des abaissements moléculaires anormaux si l'on admet la formule la plus simple correspondant à l'analyse. L'auteur cité émet l'hypothèse que, en solutions benzéniques, la molécule de ces acétates se doublerait.

IV. — Cryoscopie de précision.

Les déterminations précédentes sont basées sur la température à laquelle le thermomètre reste stationnaire. Or il est évident que cette température n'est pas la température réelle d'équilibre entre la glace et la dissolution.

Il y a, en effet, lieu de tenir compte :

1° De la quantité de chaleur créée par l'agitation mécanique du liquide;

2° De la quantité de chaleur créée par le milieu ambiant au calorimètre;

3° De la quantité de chaleur fournie par la fusion de la glace;

4° De l'influence de la surfusion.

Le thermomètre ne reste stationnaire que si la somme algébrique de ces diverses quantités de chaleur est nulle.

On doit à M. Raoult [1] une relation entre l'abaissement réel de congélation et l'abaissement apparent; si l'on désigne par C_0 et C_1 ces quantités, on aurait

$$C_1 = C_0(1 + 0,002).$$

Ajoutons que divers expérimentateurs ont cherché, dans

(1) *Bulletin Société chimique*, 20 novembre 1896.

leurs appareils cryoscopiques respectifs, à éliminer le plus possible ces diverses causes d'erreur.

Nous citerons Wildermann [1], R. Abegg [2]; enfin nous signalerons la méthode due à M. Ponsot [3] qui définit le point de congélation d'une solution aqueuse, sous une pression donnée, comme *étant la température à laquelle la glace est en équilibre de fusion au contact de la solution,* dans cette condition de pression.

Nous renverrons aux Mémoires originaux pour l'étude détaillée de ces diverses méthodes.

V. — Cryoscopie des mélanges.

L'abaissement du point de congélation d'un mélange de corps dissous est, d'après de Coppet et Van t'Hoff, sensiblement égal à la somme des abaissements que chaque substance produit isolément, si toutefois elles n'exercent aucune action chimique l'une sur l'autre.

Cette loi a été vérifiée pour les solutions diluées des corps non électrolytes tels que l'urée, l'alcool, la résorcine, le sucre de canne. En ce qui concerne deux sels mélangés, elle n'est exacte que si ces sels suivent la loi de Blagden. Elle peut même servir à nous expliquer l'action de l'eau sur certains sels doubles; si, en effet, l'abaissement du point de congélation produit par un sel double dissous dans l'eau suit la loi précédente, nous pouvons admettre que ce sel est complètement décomposé en solution aqueuse. C'est en général ce qui a lieu; signalons toutefois certains sels tels que chloroplatinate de sodium, iodomercurate de potassium qui, formés avec un grand dégagement de chaleur sont totalement

---

(1) Wildermann, *Phil. Mag.*, t. XLIV, p. 459; 1, 12, 97.

(2) R. Abegg, *Zeit. phys. Ch.*, t. XX, p. 207-233.

(3) Ponsot, *Recherches sur la congélation des solutions aqueuses étendues*. Thèse, mars 1896.

indécomposables par l'eau et agissent comme un sel unique en ce qui concerne l'abaissement du point de congélation.

La détermination de la température de congélation des mélanges a été l'objet depuis quelques années de nombreuses recherches.

Nous citerons notamment les résultats obtenus par MM. Paterno et Montemartini (1) et de M. Garelli (2), qui sont arrivés aux conclusions suivantes :

1° En ajoutant graduellement à l'eau de l'acide acétique, on aura d'abord des points de congélation inférieurs à zéro ; mais la température de solidification remontera rapidement à 17° quand l'eau ne sera plus qu'en proportions infiniment petites dans l'acide pur, agissant alors comme dissolvant. En général, d'après MM. Paterno et Montemartini, le retard maximum correspond au *mélange équi-moléculaire des deux corps*.

2° La solution d'alcool à 20 pour 100 dans la benzine donnerait, par l'observation cryoscopique, un poids moléculaire au moins sextuple de celui correspondant au symbole C^2H^6O.

VI. — Considérations théoriques sur la constante de Van t'Hoff.

On sait que si l'on désigne par Δt l'abaissement du point de congélation, le poids moléculaire d'une substance dissoute dans un liquide se détermine par la relation

$$\Delta t = K \frac{P}{M}.$$

On doit à Van t'Hoff l'expression mathématique de la constante K.

(1) Paterno et Montemartini, *Lincei*, 2e sem., p. 215; 1894.
(2) Garelli, *Lincei*, 2e sem., p. 97; 1894.

Désignons par T la température thermodynamique du dissolvant, par L la chaleur latente de solidification ou de fusion ; la constante K aura pour valeur

$$K = \frac{0,02\,T^2}{L}.$$

Pour contrôler ce résultat théorique, Van t'Hoff, auquel nous le devons, a calculé les constantes relatives à plusieurs substances, d'après les chaleurs de fusion et leurs températures absolues ; il a comparé les nombres ainsi obtenus avec les valeurs trouvées empiriquement par M. Raoult.

Nous donnons ci-dessous quelques chiffres :

	T.	L.	$\frac{0,02\,T^2}{L}$.	Δt expérimental.
Eau............	273	79	18,90	18,50
Acide acétique...	290	43,2	38,80	38,60
Acide formique..	281,5	55,6	28,40	27,70
Benzine.........	277,9	29,1	53,00	50,00
Nitrobenzine....	278,3	22,3	69,50	70,70

La concordance est satisfaisante si l'on tient compte du peu d'exactitude avec laquelle on a déterminé plusieurs chaleurs de fusion.

Ajoutons que la vérification de la constante de Van t'Hoff a été faite pour de nombreux cas et dans ces dernières années par M. Wildermann (1).

C'est par l'application des lois de la Thermodynamique que Van t'Hoff détermina la valeur mathématique de la constante K.

Nous nous contenterons de montrer que cette constante est bien de cette forme. Dans le Chapitre II, p. 24, nous avons établi pour la pression osmotique les valeurs sui-

(1) WILDERMANN, *Chem. Soc.*, t. LXXI, p. 706, 804, 1er juillet 1897.

vantes :

$$P = \frac{RT}{V},$$

$$P = KJL\,\frac{T' - T}{T};$$

il suffit d'égaler ces deux valeurs pour obtenir

$$T' - T = \frac{RT^2}{KJLV}.$$

D'ailleurs

$$R = \frac{m\alpha \times 28,88 \times 76}{0,001\,293 \times M},$$

m étant le poids de la substance dissoute,
M » moléculaire de cette substance.

Il vient donc

$$T' - T = \frac{m}{M}\,T^2\,\frac{\alpha \times 28,88 \times 76}{0,001\,293 \times K \times J \times L \times V} = \frac{m}{M}\,\frac{T^2}{L}\,\gamma,$$

avec

$$\gamma = \frac{\alpha \times 28,88 \times 76}{0,001\,293 \times K \times J \times V},$$

relation de forme identique à celle donnée par Van t'Hoff.

On admet généralement pour γ des valeurs variables entre 0,0197 et 0,02. Il est essentiel de faire remarquer que cette formule n'est exacte que pour les dissolvants et les corps dissous non associés.

Nous avons vu (Chap. I, *Pression osmotique*, p. 28) qu'à la formule de Van t'Hoff,

$$PV = RT,$$

on devait substituer la suivante

$$PV = RT\,\frac{x}{aX_1}$$

en sorte que, pour l'abaissement moléculaire du point de con-

gélation, on obtient finalement la formule générale

$$\text{abaissement} = 0{,}0197 \frac{x}{aX_1} \frac{T^2}{L} \frac{P}{M}$$

avec

x nombre de molécules du dissolvant associées à l'état liquide,

a nombre de molécules du dissolvant associées à l'état de vapeur,

X_1 nombre de molécules du corps dissous associées dans la dissolution,

P poids de la substance dissoute dans 100gr du solvant,

M poids moléculaire de cette substance,

T température absolue.

CHAPITRE IV.

TENSIONS DE VAPEUR DES DISSOLUTIONS.

Parmi les constantes physiques utilisées pour la détermination des poids moléculaires, la diminution de la tension de vapeur est une des plus importantes.

C'est à Babo (1848), puis à Wüllner (1857) que l'on doit les lois du phénomène.

Loi de Wullner. — *La diminution de la tension de vapeur augmente proportionnellement à la quantité de substance dissoute et, pour une même dissolution, la diminution à chaque température est la même fraction de la tension de la vapeur émise par le liquide pur.*

On peut représenter algébriquement la loi de Wüllner. En effet, désignons par f la tension de la vapeur émise par le dissolvant pur, par f' celle de la dissolution et par p la proportion de matière dissoute, nous aurons l'égalité

$$\frac{f-f'}{f} = \mathrm{K}p,$$

K représentant une constante caractéristique de la dissolution employée.

La loi de Wüllner ne saurait être considérée comme une loi générale; en effet, on constate des écarts dans les dissolutions concentrées.

Nous la considérerons comme une loi limite analogue à la loi de Mariotte pour un gaz parfait.

De nombreuses expériences ont montré que la constante K variait en raison inverse du poids moléculaire de la substance dissoute; nous pouvons donc poser

$$K = \frac{A}{M};$$

la relation représentant alors la loi de Wüllner deviendra

$$\frac{f - f'}{f} = \frac{A}{M} p.$$

On convient de désigner par p, afin d'obtenir des mesures comparatives, le poids de substance fixe dissoute dans 100gr d'un liquide volatil déterminé, de sorte que nous aurons pour le poids moléculaire M de la substance la valeur suivante

(1) $$M = A \frac{fp}{f - f'}.$$

A est une constante caractéristique d'un liquide déterminé; d'après M. Raoult,

$$A = \frac{M'}{100},$$

M′ étant le poids moléculaire du dissolvant ou plus généralement

$$A = \frac{KM'}{100},$$

et l'on aurait

(α) $$M = \frac{KM'}{100} \frac{f'p}{f - f'}.$$

Mais la valeur de K est voisine de l'unité, de sorte que la formule devient

(2) $$M = \frac{M'}{100} \frac{f'p}{f - f'}.$$

Nous donnons ci-dessous les valeurs de A calculées et les valeurs de A observées :

	A calculé.	A observé.
Eau	0,18	0,185
Benzine	0,78	0,795
Alcool	0,46	0,455

L'acide acétique présente toutefois une exception, la constante K de l'égalité (α) étant alors voisine de 1,61.

D'après MM. Raoult et Recoura, la cause de cet écart exceptionnel tiendrait à ce que le nombre 60, correspondant au symbole $C^2H^4O^2$, ne représente pas la molécule physique de l'acide acétique liquide M'.

Rappelons, en effet, que la constitution de la molécule physique d'un corps est, en général, la même à l'état liquide et à l'état de vapeur saturée.

Or la densité de la vapeur saturée de l'acide acétique est égale à 3,35; la densité normale, d'après Cahours, étant 2,08.

En conséquence, au lieu de remplacer M' par 60 dans la formule précédente, nous devons lui donner la valeur

$$60 \times \frac{3,35}{2,08} = 97.$$

La constante A de l'équation

$$M = A\frac{fP}{f-f'}$$

devient alors égale, pour l'acide acétique, à 0,97.

L 'xpérience a donné à M. Raoult 0,978.

En résumé, la constante A est, en général, égale à $\frac{1}{100}$ partie du poids moléculaire du dissolvant.

Cette méthode nécessite la détermination de f et de f' qui peut s'effectuer par la méthode générale des mesures des tensions de vapeur.

Rappelons rapidement les procédés employés :

1° On peut introduire la dissolution dans un tube barométrique; l'abaissement du niveau mercuriel nous donnera la valeur de la tension de vapeur;

2° Il est préférable d'employer un tube barométrique recourbé; on remplit le tube de la dissolution et l'on chauffe le tout dans la vapeur du dissolvant.

La tension f étant plus grande que la tension f', nous constaterons une élévation du mercure dans la branche fermée; elle est égale à $f-f'$; ajoutons que la tension de vapeur f du dissolvant est en général donnée par des Tables.

3° Si le dissolvant employé est l'eau, une méthode très simple et pratique consistera à trouver l'état hygrométrique $f'-f$, en employant soit l'hygromètre à cheveux, soit

4° Imaginons un récipient dans lequel on aura fait le vide, et laissons-y évaporer des poids connus du dissolvant et de la dissolution. Les quantités évaporées seront toutes deux données par la formule

$$p = u \times 0{,}001293 \times \frac{d}{1+\alpha t} \times \frac{f}{76},$$

$$p' = u \times 0{,}001293 \times \frac{d}{1+\alpha t} \times \frac{f'}{76},$$

ce qui donne $\frac{p}{p'} = \frac{f}{f'}$.

Ces quantités p et p' nous sont données par la diminution de poids des liquides.

5° Faisons passer un courant d'air à travers la dissolution et ensuite à travers le dissolvant pur; les quantités de liquide évaporées seront différentes, et nous pouvons admettre sans grande erreur que le poids de la dissolution évaporée sera à celui du dissolvant comme le rapport $\frac{f'}{f-f'}$.

6° Il est bien préférable de déterminer le rapport des tensions de vapeur par la seule considération de l'élévation du point d'ébullition.

Nous avons établi précédemment (*voir* CHAP. II, *Pres-*

sion osmotique) les formules

$$\frac{f-f'}{f'} = \text{JL}\left(\frac{1}{\text{T}} - \frac{1}{\text{T}'}\right)$$

et

$$\text{JL} = \text{T}u'\frac{df}{d\text{T}},$$

ces deux formules combinées nous donnent

$$\frac{f-f'}{f'} = \text{T}u'\frac{df}{d\text{T}}\,\frac{\text{T}'-\text{T}}{\text{T}\text{T}'}.$$

D'autre part, le poids moléculaire M nous en donne par l'expression

$$\text{M} = \text{A}\frac{f}{f-f'} \times \text{P}.$$

On peut donc écrire finalement

$$\text{M} = \text{A}\frac{1}{u'\dfrac{df}{d\text{T}}\,\dfrac{\Delta\text{T}}{\text{T}}}\text{P}.$$

Remarquons que le rapport $\frac{df}{d\text{T}}$ nous est donné par les Tables de Regnault.

Dès lors, la formule précédente se simplifie et se transforme en la suivante

$$\text{M} = \text{B}\frac{\text{P}}{\Delta\text{T}}.$$

La constante B se détermine par un poids P de substance fixe dissoute dans 100^{gr} de liquide volatil déterminé; sa valeur varie avec la nature du liquide.

On obtient les chiffres suivants :

Benzène	25,0
Éther	21
Acétone	16,8
Alcool	11,5
Eau	5,2

Nous avons donc ainsi ramené la détermination du poids moléculaire à une évaluation thermométrique : l'évaluation de la température d'ébullition.

Les appareils employés sont connus sous le nom d'*ébullioscopes*. Nous en décrirons les principaux :

1° Ébullioscope de M. Raoult;
2° Ébullioscope de Beckmann.

Ébullioscope de M. Raoult. — L'éprouvette ébullioscopique A a environ $0^m,17$ de longueur et $0^m,045$ de diamètre; elle peut être, soit en cuivre, en platine ou en verre; l'ouverture centrale est fermée d'un bouchon de liège percé de trois trous servant, l'un à introduire la substance, le deuxième à maintenir le thermomètre, le troisième destiné au dégagement de la vapeur.

Afin de favoriser l'ébullition, on a continué d'introduire dans le tube une certaine quantité de verre grossièrement pilé.

Mode opératoire. — On commence par provoquer l'ébullition du dissolvant pur; lorsque le thermomètre reste fixe on note la température. On répète la même expérience après avoir introduit un poids p de la substance; le thermomètre marque une température supérieure T′, on a

$$T' - T = \Delta T,$$

et le poids moléculaire se détermine par l'application de la formule

$$M = B \frac{P}{\Delta T}.$$

ÉBULLIOSCOPES BECKMANN.

L'appareil employé varie suivant que la température d'ébullition est inférieure ou supérieure à 130°.

La pièce principale du premier appareil est un matras à trois goulots A, B et C.

En A on place le thermomètre; en B un réfrigérant métallique dû à Soxhlet et surmonté d'un tube à chlorure de calcium; enfin le goulot C est fermé par un bouchon de liège et sert à l'introduction de la substance. Le matras est placé dans un manchon en amiante et afin de favoriser l'ébullition on a fixé au fond de ce matras un gros fil de platine.

Mode opératoire. — On pèse le matras vide après y avoir introduit des perles en verre bien nettoyées.

On introduit le dissolvant jusqu'à un niveau déterminé et l'on pèse de nouveau, ce qui donne par différence le poids du dissolvant; on chauffe ensuite doucement le matras, en ayant soin de régler le chauffage par la rapidité de la condensation de la vapeur dans le réfrigérant Soxhlet; on a reconnu ainsi qu'il fallait une goutte toutes les deux à cinq secondes pour l'éther et le sulfure de carbone, tandis qu'il faut réaliser la même condensation toutes les cinq à dix secondes pour l'alcool, la benzine et l'acide acétique.

Lorsqu'on a atteint la température d'ébullition, ce que l'on reconnaît à l'état stationnaire du thermomètre, on introduit la substance par le goulot C. Le thermomètre descend d'abord, remonte ensuite après dissolution complète de la substance et finalement reste stationnaire; on note alors la température indiquée.

Dans le deuxième appareil, l'éprouvette employée ne possède qu'une tubulure latérale fermée par un bouchon portant un serpentin K_1, alors que la tubulure supérieure reçoit le thermomètre. Un étui cylindrique en amiante entoure l'éprouvette; enfin un manchon à vapeur B, portant une tubulure latérale et un réfrigérant K_2 reçoit le même dissolvant que l'éprouvette qui se trouve ainsi préservée de toute perte par rayonnement. L'éprouvette et le manchon reposent sur une boîte de chauffage en amiante possédant des ouvertures spé-

ciales destinées à régulariser la transmission de la chaleur et à éviter tout contact direct de la flamme avec l'éprouvette ébullioscopique. On procède comme dans le premier cas.

M. Beckmann donne les résultats suivants :

Dissolvants.	Point d'ébullition.	Augmentation moléculaire du point d'ébullition.
	o	o
Éther éthylique..........	34,97	21,1
Sulfure de carbone.......	46,2	23,7
Acétone..................	56,3	16,7
Chloroforme.............	61,2	36,6
Benzine.................	80,3	26,7
Phénol..................	182,3	30,4
Aniline.................	183,7	32,2

D'après M. W. Marckwald et A. Chwolles (¹), l'appareil Beckmann peut devenir un appareil de grande précision si l'on emploie certaines précautions.

Une des plus importantes consiste à opérer avec deux appareils, dont l'un contient le solvant pur et l'autre la solution. On détermine ainsi facilement la différence entre les points d'ébullition des deux liquides. Il est de plus nécessaire de faire subir aux deux thermomètres une série nombreuse de chauffes et de refroidissements lents, afin d'éviter la rétrogradation des points fixes dus à l'élasticité du verre.

ÉBULLIOSCOPE DE M. H.-W. WILEY (²).

L'auteur, dans cet ébullioscope, a cherché à remédier aux causes d'erreurs ordinaires.

Dans les appareils usuels, en effet, le liquide condensé et

(¹) W. MARCKWALD et A. CHWOLLES, *D. ch. G.*, t. XXXI, p. 791-796; 25 avril 1898.

(²) H.-W. WILEY, *Journal of Am. Chem. Soc.*, t. XVIII, p. 1063; 26 septembre 1896.

froid retombe sur le thermomètre et provoque des variations sensibles de température. Il peut se produire également, dans les ébullioscopes ordinairement employés, des variations de pressions qui influent sur le point d'ébullition; ajoutons enfin que les températures des vapeurs émises sont notablement différentes, par suite des substances dissoutes.

L'appareil proposé par M. H.-W. Wiley remédierait à tous ces défauts; il se compose d'un récipient muni d'un bouchon percés de divers trous; l'un de ces trous est traversé par un thermomètre, l'autre par un tube de verre qui est en communication avec le tube d'un réfrigérant ascendant dont la partie inférieure vient plonger dans le liquide. De cette façon, le liquide condensé ne retombe pas sur ce thermomètre. Tout le système est entouré d'un cylindre de verre; on ne fait les lectures que lorsque cette enceinte a atteint une température déterminée.

DÉTERMINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES AU MOYEN DE LA VITESSE D'ÉVAPORATION.

1° *Évaporation directe.* — Ce procédé a été employé par H. Kronberg (1). On dissout la substance à poids moléculaire inconnu M_1 dans un dissolvant approprié, et l'on en fait une solution à faible titre. On fait de même une solution de même titre et dans le même dissolvant d'une substance de poids moléculaire connu M_2.

On place ensuite dans des cristallisoirs de même diamètre les deux solutions et le solvant pur. Après un temps déterminé, on recherche les pertes produites par l'évaporation; le dissolvant pur a subi la plus grande perte; désignons-la par P; soit de même p_1 la perte subie par la première solution, p_2

(1) H. Kronberg, *Monat. f. Ch.*, t. XIV, p. 24.

celle de la seconde; on aura la relation

$$\frac{P - p_1}{P - p_2} = \frac{M_1}{M_2},$$

égalité qui nous donnera le poids moléculaire inconnu M_1.

2° *Méthode de MM. Will et Bredig* (¹). — Dans cette méthode l'évaporation est activée par un courant de gaz inerte. L'appareil comprend : 1° un dessiccateur; 2° un tube à neuf boules renfermant la solution de la substance; 3° un deuxième tube semblable contenant le solvant pur; 4° un petit tube en U vide; 5° un flacon laveur à acide sulfurique concentré. La solution et le solvant pur sont plongés dans un bain d'eau à température constante, 10° à 12°. Avant de faire passer le courant d'air, on pèse les deux tubes de Liebig, on fait alors passer le courant d'air très lentement pendant vingt-quatre heures, à raison de 1^lit^ par heure; on pèse ensuite de nouveau les deux tubes, ce qui nous donne les pertes p' et p du tube qui renferme la solution et du solvant pur.

Nous avons vu que, en désignant par f et f' les tensions de vapeur du dissolvant et de la solution, par M et M′ les poids moléculaires du solvant et du corps dissous, on avait la relation

$$M = \frac{M'}{100}\,\frac{f'P}{f - f'}.$$

D'autre part, on a sensiblement

$$\frac{f'}{f - f'} = \frac{p'}{p},$$

ce qui nous donne

$$M = \frac{M'}{100}\,P\,\frac{p'}{p}.$$

(¹) Will et Bredig, *Analyse quantitative de M. Villiers.*

Pour l'alcool notamment $M' = 46$, de sorte que, en employant l'alcool comme solvant pur, le poids moléculaire de la substance dissoute sera donné par l'expression

$$M = 0,46\,P\frac{p'}{p}.$$

D'après M. A. Villiers, quelle que soit la forme des tubes à boules employés, il y a toujours, dans celui qui contient le solvant pur, une pression plus forte que dans celui contenant la solution, d'où condensation notable de la vapeur dans le solvant.

On doit à MM. W. Orndorff et H.-G. Carrell [1] quelques déterminations faites par cette méthode sur des solutions alcooliques :

Uréthane	88 à 103
Diphénylamine	147 à 160
Nitrobenzine	110 à 131
Phénol	66 à 79
Urée	46 à 70

[1] W. Orndorff et G. Carrell, *Bulletin de la Société chimique*, 5 mai 1898.

CHAPITRE V.

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE PAR LA CONSIDÉRATION :

1° DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE.

2° DE LA CHALEUR DE VOLATILISATION OU DE SOLIDIFICATION.

I. *Chaleur spécifique.* — La chaleur spécifique d'une substance est le nombre de calories nécessaire pour élever de 0° à 1° la température de 1gr de cette substance.

En ce qui concerne les solides et les liquides, on la détermine par l'une ou l'autre des méthodes suivantes :

Méthode des mélanges (de Black);

» de la fusion de la glace (de Black);

» du refroidissement (Dulong et Petit);

» du thermocalorimètre (Regnault);

» du calorimètre à mercure (Fabre et Silbermann);

» du calorimètre à glace (Bunsen);

» dite *à température constante* (Drs d'Arsonval et Mathias).

En ce qui concerne les gaz, il y a lieu de distinguer la chaleur spécifique sous pression constante C de la chaleur spécifique sous volume constant c.

Nous rappellerons les relations existant entre ces deux quantités

$$C - c = \frac{R}{J},$$

$$\frac{C}{c} = 1,4.$$

Nous renverrons aux divers Traités de Physique élémen-

taire pour la théorie et l'application de ces méthodes; nous nous proposons, toutefois, d'énoncer les relations actuellement connues entre la chaleur spécifique et l'état moléculaire d'une substance donnée.

Tout d'abord l'examen des chaleurs spécifiques montre : 1° que cette constante physique est un coefficient variable d'une substance à une autre; 2° que pour une même substance elle varie avec sa condensation moléculaire : tel le carbone dont la chaleur spécifique est 0,15 à l'état de diamant et 0,20 à l'état de graphite; 3° nous savons de plus que le poids moléculaire d'une substance simple ou composée est en relation simple avec le poids équivalent et le poids atomique de cette même substance; c'est ainsi que pour l'oxygène le poids moléculaire est égal à 32, le poids atomique égal à 16 et le poids équivalent égal à 8. Si donc il existe des relations entre l'une ou l'autre de ces constantes et la chaleur spécifique, on comprend que la connaissance de ces relations puisse nous être utile pour la détermination des poids moléculaires.

C'est aux travaux de Dulong et Petit (1), de Regnault (2), ainsi que de Neumann (3) et Wœstyn (4) que l'on doit les lois générales suivantes :

1° Loi de Dulong et Petit. — *Le produit de la chaleur spécifique par l'équivalent chimique d'un corps simple quelconque est un nombre constant.*

2° Loi de Neumann. — *Pour tous les composés de même formule et de composition chimique semblable, le produit de l'équivalent total par la chaleur spécifique est le même.*

---

(1) Dulong et Petit, *Ann. Chim. et Phys.*, 2e série, t. X, p. 403.

(2) Regnault, *Ann. Chim. et Phys.*, 2e série, t. LXXIII; 3e série, t. XXVI, XLVI, LXIII, LXVII.

(3) Neumann, *Ann. de Poggendorff*, t. XXIII, p. 1.

(4) Wœstyn, *Ann. Chim. et Phys.*, 3e série, t. XXIII, p. 295.

3° Loi de Wœstyn. — *Les corps simples exigent la même quantité de chaleur pour s'échauffer également, soit quand ils sont libres, soit quand ils sont engagés dans une combinaison quelconque.*

Cette hypothèse nous permet de déduire la chaleur spécifique d'un composé de celle de ses éléments. En effet, si nous désignons par A, a, a', a'' les équivalents d'un composé et de ses éléments et par m, m', m'' les nombres d'atomes élémentaires qui entrent dans la combinaison, la formule chimique sera

$$A = ma + m'a' + m''a'' \ldots,$$

et, si l'hypothèse de Wœstyn est fondée, on devra avoir, en désignant par C, c, c', c'' les chaleurs spécifiques du composé et de ses éléments,

$$AC = mac + m'a'c' + m''a''c'' + \ldots$$

D'une façon générale, le produit du poids moléculaire d'une substance par la chaleur spécifique (chaleur moléculaire) pourra donc être utile, soit pour la détermination directe, soit pour le contrôle d'un poids moléculaire déjà connu.

Il y aura lieu de considérer deux chaleurs moléculaires pour les gaz. On obtient ainsi :

Substances.	Chaleurs spécifiques. C.	c.	Chaleur moléculaire 1° sous pression constante.	2° sous volume constant.
O.......	0,2175	$\frac{C}{c} = 1,4$	6,96	4,96
H........	3,409	»	6,82	4,82
CO......	0,2450	»	6,86	4,86
Hcl......	0,1852	»	6,76	4,76
SO^2......	0,1544	»	9,82	7,82

En général, il existe une différence de deux calories entre les deux chaleurs moléculaires.

II. — Chaleur de volatilisation.

La chaleur de volatilisation est le nombre de calories nécessaire pour transformer en vapeur 1gr d'un liquide à sa température d'ébullition. On la détermine expérimentalement soit par l'appareil Despretz, soit par celui de M. Berthelot.

En ce qui concerne les gaz liquéfiés, elle se détermine par la méthode de M. J. Chappuis.

Les résultats obtenus peuvent être résumés par l'une ou l'autre des formules suivantes :

Eau......... $L = 606,5 - 0,695t$ (Regnault)

CO^2 liquéfié... $\lambda^2 = 117,303(31 - t) - 0,466(31 - t)^2$ (Mathias)

La chaleur de volatilisation est reliée au poids moléculaire de la substance qui se vaporise par l'équation de Clausius :

$$L = \frac{T}{J}(u' - u)\frac{dp}{dT},$$

dans laquelle :

T représente la température thermodynamique;
J l'équivalent mécanique de la chaleur;
u' le volume de 1gr de vapeur à la température T;
u le volume de 1gr de liquide à la même température;
$\frac{dp}{dT}$ la variation de force élastique pour une élévation de 1°.

Cette équation permet de calculer le poids moléculaire à l'état liquide après intégration préalable. Traübe (1), en appliquant cette méthode, a trouvé que les éléments Br, I, Zn, Cd, Hg, Bi ont le même poids moléculaire à l'état liquide qu'à l'état gazeux; le zinc, le cadmium, le mercure et le bismuth étant monoatomiques, le brome et l'iode diatomiques. Le soufre ferait exception.

(1) Traube, *D. ch. G.*, t. XXXI, p. 1562-1568; 27 juin 1898.

L'équation de Clausius peut être remplacée par une formule plus simple due à Troughton. Si l'on appelle :

M le poids moléculaire d'un liquide,
L sa chaleur de volatilisation,
T sa température absolue d'ébullition,

on aurait la relation

$$\frac{ML}{T} = 20{,}63.$$

Cette dernière équation peut d'ailleurs être considérée comme l'intégrale définie de celle de Clausius par rapport à la pression normale. Ajoutons que les valeurs du poids moléculaire fournies par cette dernière équation ne coïncident avec celles de la première formule que lorsque les éléments ont la même complexité moléculaire à l'état liquide et à l'état gazeux.

CHAPITRE VI.

RELATIONS ENTRE LE POIDS MOLÉCULAIRE ET LA TENSION SUPERFICIELLE.

C'est à M. Eötwös ([1]) que sont dues les premières recherches sur ce sujet. D'une manière générale, on peut dire que la tension superficielle des dissolutions salines est très sensiblement proportionnelle à la quantité du sel dissous; toutefois, les dissolutions des corps organiques ont une tension superficielle plus petite que celle de leur dissolvant.

Représentons par A la tension superficielle, par v le volume apparent de 1^{gr} du liquide; d'après les considérations théoriques de M. Eötwös, on sait que le produit $Av^{\frac{2}{3}}$ (les constantes A et v étant mesurées à la même température) décroît à mesure que la température s'élève, le coefficient de variation étant le même pour tous les corps; ce qui nous permet d'écrire $A v^{\frac{2}{3}} = \frac{K}{T}$.

Le coefficient K indépendant de la température possède sensiblement la même valeur pour la plupart des liquides.

Il y a toutefois exception en ce qui concerne les alcools, les acides gras et l'eau qui donnent pour K des nombres plus faibles.

Par définition, le produit $A v^{\frac{2}{3}}$ a été appelé *énergie superficielle moléculaire* (Ostwald).

Les résultats donnés par M. Eötvös ont été considérablement augmentés par MM. Ramsay et Shields ([1]) qui ont

([1]) EÖTWÖS, *Wied. Ann.*, t. XXVII, p. 452.

établi la relation suivante

$$M = \frac{K(t'-t)}{A v^{\frac{2}{3}} - A' v'^{\frac{2}{3}}},$$

M représentant le poids moléculaire du liquide, v, v' les volumes de 1^{gr} du liquide aux températures t, t'; A, A′ étant les tensions superficielles à ces températures.

Faisons remarquer que l'on peut déterminer directement la tension superficielle A. On a, en effet, dans un tube cylindrique capillaire, ascension du liquide. En désignant par h la hauteur moyenne d'ascension; par r, le rayon du tube; par d la densité du liquide; par g l'accélération de la pesanteur; nous aurons, à l'état d'équilibre, la relation

$$2\pi r A = \pi r^2 h d g,$$

d'où l'on tire

$$A = \frac{rhdg}{2}.$$

Mode opératoire. — La partie principale de l'appareil est un tube capillaire supporté par un flotteur contenant un faisceau de fils de clavecin : il est ouvert à sa partie moyenne O et à sa partie supérieure. On l'introduit dans un tube contenant le liquide sur lequel on opère et dans lequel on peut chasser toute trace d'air.

Ce tube est introduit dans un autre plus large contenant la vapeur d'un liquide très volatil, sulfure de carbone ou alcool.

Au moyen d'un aimant puissant qui agit sur le fil de clavecin, on produit l'émersion du tube capillaire et l'on détermine au moyen du cathétomètre la dénivellation h.

On répète l'expérience à une température différente t', ce qui nous donne les valeurs A, A′; si nous faisons remarquer que les volumes v, v' sont les inverses des densités d, d' aux températures considérées, nous aurons les valeurs de toutes les constantes entrant dans la formule de Ramsay.

(1) Ramsay et Shields, *Zeits. phys. Chem.*, t. XII, p. 433; 1893.

Résultats obtenus. — En général, le poids moléculaire à l'état liquide est identique à celui déterminé par les autres procédés. Quelques corps, toutefois, présentent des anomalies remarquables.

Acide sulfurique. — La molécule liquide de cet acide serait représentée par 23 molécules chimiques associées, entre la température ordinaire et 130°.

Le symbole $(SO^5H^2)^{23}$ représenterait cette condensation.

Acide hypoazotique. — On sait que, à l'état gazeux, la densité du peroxyde d'azote est 1,59 vers 134°, ce qui correspond à un poids moléculaire

$$P_m = 28,88 \times 1,59 = 45,72;$$

ce poids moléculaire correspond à la formule

$$AzO^2.$$

Mais si l'on considère la densité de ce gaz vers 26°,7, elle est alors égale à 2,6; nous obtenons alors comme poids moléculaire

$$P_m = 28,88 \times 2,6 = 75,08,$$

valeur sensiblement double de la précédente. Cette particularité avait fait admettre à M. Salet le symbole Az^2O^4 pour la molécule liquide du peroxyde d'azote.

Cette hypothèse a été vérifiée d'une manière certaine par les expériences de MM. Ramsay et Shields.

Corps hydroxylés. — Les résultats obtenus par la méthode de la variation de la tension superficielle montrent que l'eau, les alcools, les acides gras, le phénol, l'acétone ordinaire ont une tendance à se polymériser; nous rencontrons également cette propriété pour le cyanure d'éthyle et pour l'éthane nitré.

CHAPITRE VII.

DU VOLUME MOLÉCULAIRE.

Le volume moléculaire est par définition, ainsi que nous l'avons déjà signalé (Chap. I, *Densité*), le rapport entre le poids moléculaire et la densité

$$V_M = \frac{P_m}{d}.$$

On peut encore dire que le volume moléculaire est le volume occupé par 1^{gr} de la substance.

A l'état gazeux le volume moléculaire est constant et indépendant de la nature du gaz.

En effet, la densité d'un gaz prise par rapport à l'air est

$$d = \frac{M}{28,88},$$

le poids du centimètre cube de ce gaz sera

$$\frac{M}{28,88} \times 0,001\,293,$$

par suite le volume qu'occuperont M grammes de ce gaz, c'est-à-dire le volume moléculaire, sera

$$\frac{M}{\frac{M}{28,88} \times 0,001\,293} = \frac{28,88}{0,001\,293} = 22380^{cc} \text{ environ.}$$

Pour un corps liquide ou solide la détermination du volume moléculaire revient à la détermination de la densité.

On doit à Kopp (1) la détermination du volume moléculaire de quelques liquides à la température d'ébullition.

Ses résultats sont les suivants :

1° Des substances isomères ont le même volume moléculaire;

2° Une même différence de composition donne lieu à une même différence de volume moléculaire;

3° Dans les séries homologues, le groupement CH^2 augmente le volume moléculaire de 22;

4° La substitution de deux atomes d'hydrogène à un atome de carbone ne change pas le volume moléculaire.

On a ainsi :

	Volume moléculaire.
Acide formique	42
» acétique	64
» propionique	86
» butyrique	108
Cymol $C_{10}H_{14}$	187
Octane C_8H_{18}	187

D'autre part, le volume moléculaire peut être considéré comme la somme des volumes atomiques des corps constituants; nous pouvons alors déduire de ce qui précède les volumes moléculaires de certains groupements à l'état liquide.

On a, en effet,

$$\begin{aligned}\text{Vol. mol. } C_{10}H_{14} &= 5 \text{ vol. } (CH^2) + 5 \text{ vol. C} + 4 \text{ vol. H} \\ &= 5 \text{ vol. } (CH^2) + 14 \text{ vol. H} = 187;\end{aligned}$$

or,

$$\text{Vol. } CH^2 = 22;$$

donc,

$$\begin{aligned}14 \text{ vol. H} &= 187 - 10 \\ &= 77, \\ \text{Vol. H} &= 5,5;\end{aligned}$$

(1) Kopp, *Théories physiques de Richler.*

par suite,

$$\text{Vol. C} = 11.$$

On conçoit par cet exemple la possibilité de déterminer une série de volumes atomiques et, par suite, le volume moléculaire d'un corps de composition définie. Si l'on compare le volume moléculaire trouvé ainsi théoriquement au volume moléculaire déduit de la formule

$$V_M = \frac{M}{d},$$

on reconnaît :

1° Que l'oxygène du groupement OH a un volume atomique 7,8 plus faible que le volume atomique 12,2 de l'oxygène lié au carbone;

2° Que pour les substances non saturées le volume moléculaire ne devient égal au chiffre $\frac{M}{d}$ qu'après une certaine augmentation variable avec le nombre des soudures.

Traübe ([1]), à qui l'on doit de nombreux travaux sur la détermination des volumes moléculaires des substances liquides ou solides, reconnut que, en général, le volume moléculaire peut être considéré comme la somme des volumes atomiques, augmentée d'une partie additive qu'il appelle *covolume* :

$$V_M = \Sigma_n c + 24,5\left(1 + \frac{t}{273}\right),$$

$\Sigma_n c$ représentant la somme des volumes atomiques qui auraient, d'après Traübe, les valeurs suivantes :

([1]) Traübe, *Berichte d. ch. G.*, t. XXV, XXVII, XXVIII, XXXI.

Groupement.	Volume atomique.
CH^2..........	16,1
C............	9,9
H............	3,1
O............	5,5 pour l'oxygène lié au carbone.
O............	2,3 pour l'oxhydrile OH.
Cl, Cy........	13,2
Br...........	17,7
I............	21,4

A l'aide de ces valeurs et pour l'application de la formule de Traübe, on pourra donc trouver le volume moléculaire

$$\frac{M}{d}$$

et, par suite, le poids moléculaire.

Ajoutons que cette expression n'est exacte que dans le cas d'une substance unimoléculaire; si la particule est polymérisée et renferme n fois M elle se modifie et devient

$$\frac{M}{d} = \Sigma \text{ volumes atomiques} + \frac{24,5}{n}\left(1 + \frac{t}{273}\right).$$

Enfin, M. Traübe ([1]) déduit de ses dernières expériences et de celles de M. Schröder que les volumes atomiques sont sensiblement les mêmes à l'état solide, liquide ou gazeux. Il n'y aurait de différence que pour la valeur normale du covolume qui serait deux fois plus petite à l'état solide qu'à l'état liquide, ce qui s'explique en admettant que les molécules s'associent lorsqu'un corps se solidifie. D'après Traübe :

1° Les corps solides organiques auraient des molécules doubles;

2° Les sels binaires seraient dans le même cas alors que les sels ternaires (dissociables en trois ions) auraient des molécules simples.

Ces conclusions seraient sensiblement vérifiées par les Travaux de MM. Nernst et Küster.

([1]) Traübe, *D. ch. G.*, t. XXXI, p. 130; 14 février 1898.

CHAPITRE VIII.

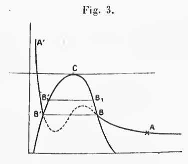
DÉTERMINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES PAR LA CONSIDÉRATION DES CONSTANTES CRITIQUES ET DE LA RÉFRACTION MOLÉCULAIRE.

Nous exposerons d'abord brièvement quelques considérations d'ordre général sur l'état critique d'un gaz.

Représentons, avec Clapeyron, l'état d'un gaz en portant la pression en ordonnée, le volume est abscisse; partons d'un état initial défini par le point A et comprimons ce gaz. Le volume diminuera et il arrive un moment où le gaz se liquéfie; à partir de cet instant, la pression reste constante. Lorsque la liquéfaction est terminée, la compressibilité est celle du liquide.

Dans la *fig*. 3, le tracé AB correspond au gaz; le tracé BB′

Fig. 3.



correspond au mélange de gaz et de liquide; le tracé B′A′ correspond au liquide.

Augmentons la température, nous aurons des courbes analogues; toutefois, la ligne BB′ diminue de longueur et les points B_1 et B'_1 se trouvent placés sur une courbe parabolique

à axe vertical, comme le démontrent des considérations mathématiques connues.

Considérons alors une température telle que la courbe analogue à BA passe par le sommet C de la parabole; il est évident qu'alors la ligne analogue à BB′ étant nulle, il y aura passage immédiat de l'état gazeux à l'état liquide.

A une température supérieure l'état liquide ne peut plus exister et il est impossible, quelle que soit la pression, de liquéfier le gaz.

C'est cette température limite qui est la température critique et les coordonnées du point C sont la pression critique et le volume critique.

En fait, le passage de l'état gazeux à l'état liquide ne se fait pas sans transition et il y a lieu, ainsi que l'indique James Thomson, de relier, par un tracé continu (indiqué en pointillé dans la figure), les deux courbes de compressibilité du gaz et du liquide.

On doit à Van der Vaals l'équation algébrique de la courbe ainsi déterminée; dans le système de coordonnées choisi elle serait

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = KT \text{ (1)},$$

T étant la température absolue;

a, *b*, K étant des constantes pour un gaz donné, que l'on pourra déterminer en considérant ce gaz dans trois états successifs.

Il est alors possible de fixer, en fonction de ces constantes, la pression, le volume et la température critique.

En ce point, en effet, la courbe présentant un point d'inflexion, on aura

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0,$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0,$$

(1) Van der Waals, *Arch. des Sc. ph. et nat.*, 3e série, t. XXII, p. 558.

c'est-à-dire, en écrivant

$$\begin{aligned} p &= \quad \mathrm{KT}(\mathrm{V}-b)^{-1} - a\mathrm{V}^{-2}, \\ 0 &= - \quad \mathrm{KT}(\mathrm{V}-b)^{-2} + 2a\mathrm{V}^{-3}, \\ 0 &= +2\mathrm{KT}(\mathrm{V}-b)^{-3} - 6a\mathrm{V}^{-4}, \end{aligned}$$

d'où l'on tire

$$\mathrm{V}_{\text{critique}} = 3b,$$

$$\mathrm{T}_{\text{critique}} = \frac{8a}{27b\mathrm{K}},$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}.$$

Signalons, enfin, la relation dite des états correspondants; posons

$$\alpha = \frac{p}{p_c},$$

$$\beta = \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{V}_c},$$

$$\gamma = \frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T}_c},$$

et remplaçons

$$p \text{ par } \alpha p_c \text{ ou } \frac{\alpha a}{27b^2},$$

$$\mathrm{V} \text{ par } \beta\mathrm{V}_c \text{ ou } 3b\beta,$$

$$\mathrm{T} \text{ par } \gamma\mathrm{T}_c \text{ ou } \frac{8a\gamma}{27b\mathrm{K}};$$

il vient, après réduction,

$$\left(\frac{\alpha}{27} + \frac{1}{9b^2}\right)(3b-1) = \frac{8\gamma}{27}$$

ou

$$(b^2\alpha + 3)(3b-1) = 8\gamma b^2,$$

ce que l'on peut énoncer de la manière suivante : Si l'on considère deux gaz, dans des conditions analogues à leurs points critiques, il existe une même relation entre leur pression, leur volume et leur température.

La détermination des coordonnées critiques peut d'ailleurs se faire expérimentalement; il existe de plus, en général, une relation simple entre la température critique et la tem-

pérature d'ébullition sous la pression normale; c'est ainsi que pour le chloroforme

$$T_c = T_{éb} \times 1,55 = (273 + 61)\,1,55 = 518°,$$

chiffre sensiblement exact.

Nous supposerons donc connues les constantes P_c, V_c, T_c; nous allons exposer comment on en peut déduire le poids moléculaire.

C'est à M. Philippe-A. Guye (1) que l'on doit les premières indications sur ce sujet.

Les considérations théoriques suivantes ont été appliquées par ce savant :

1° La constante b de la formule de Van der Waals ou covolume est égale à $4\sqrt{2}$ fois le volume réellement occupé par la molécule supposée sphérique du gaz considéré sous l'unité de pression et sous l'unité de volume à 0°; elle est donc proportionnelle au volume moléculaire vrai d'une molécule supposée sphérique;

2° La notion du volume de la molécule sphérique découle des travaux, tout à fait indépendants, de M. H.-A. Lorentz (2), de M. E. Lorenz (3) et de M. F. Exner (4);

3° D'après Clausius (5), si l'on désigne par u le rapport du volume vrai au volume apparent occupé par les molécules supposées sphériques, la constante diélectrique est donnée par la relation

$$K = \frac{1 + 2u}{1 - u},$$

(1) P.-A. Guye, *Comptes rendus*, t. CX, p. 141 et 1128.
Id. *Société chimique*, 3e série, t. III, p. 511.
Id. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXI.
Id. *Arch. Sc. phys. nat. Genève*, 3e série, t. XXIII, p. 197.

(2) H.-A. Lorentz, *Wied. Ann.*, t. XI, p. 641.

(3) E. Lorenz, *Ibid.*, t. XI, p. 70.

(4) F. Exner, *Monatsch. der Chem.*, t. VI, p. 249.

(5) Clausius, *Mechanische Behandlung der Electricität*, 2e édit., p. 94; 1879.

on tire de cette égalité

$$u = \frac{K - 1}{K + 2};$$

4° D'après Boltzmann et Clémencic [1], si n représente l'indice de réfraction, on a

$$\text{constante diélectrique} = n^2,$$

ce qui nous donne

$$u = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Par définition, le rapport $\frac{u}{\text{densité}}$ est appelé *réfraction spécifique* et désigné par

$$R_f = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}.$$

Or, le poids de l'unité de volume d'un corps étant égal à la densité d, le rapport $\frac{d}{u}$ représente le poids spécifique vrai des molécules supposées sphériques; donc la réfraction spécifique représente le volume spécifique de ces mêmes molécules. Par suite, le quotient du poids moléculaire M par la réfraction spécifique représentera le volume moléculaire vrai

$$M \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = \text{vol. mol. vrai.}$$

En tenant compte de la proportionnalité de b au volume moléculaire vrai, on déduit

$$M \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = Kb,$$

K étant une constante.

[1] BOLTZMANN, *Wien. Akad. Ber.*, t. LXVIII, p. 757.

5° La constante b de la formule de Van der Waals est proportionnelle au rapport $\frac{T_c}{P_c}$.

En effet, des valeurs précédemment établies on déduit

$$\frac{T_c}{P_c} = \frac{\frac{8a}{27bK}}{\frac{a}{27b^2}} = \frac{8b}{K};$$

or K dans la formule de Van der Waals est sensiblement constant pour tous les gaz.

M. Guye désigne le rapport $\frac{T_c}{P_c}$ sous le nom de *coefficient critique* et l'indique par la lettre χ.

En résumant ces divers principes on arrive donc à l'égalité :

$$\frac{\text{poids moléculaire} \times \text{réfraction spécifique}}{\text{coefficient critique}} = \text{constante}.$$

$$M \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = K_1 \chi.$$

Le coefficient de proportionnalité a été déterminé par M. Heilborn; il est sensiblement égal à 1,8.

Finalement le poids moléculaire au point critique se déterminera par

$$M\ 1{,}8 = \frac{\chi}{R}.$$

Nous extrayons du Travail de M. Guye les résultats suivants :

Corps.	M.	χ.	R.	$1{,}8\frac{\chi}{R}$.
CH^4	16	3,5	0,414	15
AzH^3	17	3,6	0,332	19,5
C^2H^4	28	5,5	0,361	27

On peut remplacer cette méthode, qui exige la connaissance de la réfraction moléculaire, par une autre plus simple basée sur la densité critique.

En effet, soit π le poids d'une certaine masse de gaz; ce poids est déterminé par la relation

$$\pi = 0,001293 \times \frac{d}{1 + \alpha t} \times Vp,$$

en prenant comme unité de pression la pression 76. Or, au point critique et en admettant que le gaz suive encore la loi de Mariotte, $\frac{\pi}{V}$ = densité critique, d'où l'on déduit

$$d_c = 0,001293 \times \frac{M}{28,88} \times \frac{1}{\alpha T_c} \times P_c,$$

d'où

$$M = \frac{28,88 \times d_c \times T_c}{0,001293 \times 273 \times P_c}.$$

Mais, en réalité, la loi de Mariotte n'étant plus applicable au point critique et devant être remplacée par la loi de compressibilité de Van der Waals, il y a lieu de modifier cette valeur de M qui devient alors

$$M = d_c \times \frac{T_c}{P_c} \times K,$$

K étant une constante.

La valeur de cette constante paraît avoir été fixée par M. D. Berthelot (1) qui fait ressortir :

1° Qu'il existe au point critique un rapport constant indépendant de la nature des corps, entre le volume réel et le volume théorique (calculé en le supposant à l'état de gaz parfait);

2° Que cette constante est, d'après les expériences de M. Amagat, sensiblement égale à $\frac{1}{3,6}$;

3° Que, en conséquence, sachant que le volume moléculaire d'un gaz parfait est $22^{\text{lit}},410$ à 0° et à 1 atmosphère, on

(1) D. Berthelot, *Comptes rendus*, 6 mars 1899.

aura

$$3,6 \times \frac{M}{22,4} = d_c \times \frac{T_c}{273} \times \frac{1}{P_c},$$

que l'on peut écrire

$$M = \frac{d_c}{3,6} \times 22,4 \times \frac{T_c}{273} \times \frac{1}{P_c}.$$

Cette relation résulte de la relation entre les densités correspondant à des pressions et à des températures différentes.

On peut d'ailleurs la transformer en utilisant une relation due à M. Mathias, et donnant la densité critique :

$$d_c = \frac{d}{2\left(2 - \frac{T}{T_c}\right)}.$$

Elle devient

$$M = 0,00114 \times d \times \frac{T_c}{P_c}.$$

En résumé :

1° *En ce qui concerne les poids moléculaires des substances gazeuses ou susceptibles d'être amenées à l'état gazeux sans décomposition, le poids moléculaire se déterminera par la relation*

$$M = \frac{2d}{0,06947} \frac{1-a}{1+0,00046}.$$

2° *Pour les substances obéissant aux lois générales de la cryoscopie et de la tonométrie le poids moléculaire se détermine, en général, par la relation* $\Delta T = K \frac{P}{M}$; *cette relation étant vérifiée pour des substances gazeuses.*

ΔT *représentant la variation de la température d'ébullition ou de solidification d'un solvant déterminé;*

P *le poids de la substance pour* 100^{gr} *de solvant,*

M *le poids moléculaire de cette substance.*

3° *Certaines constantes physiques : chaleur spécifique, tension superficielle, volume moléculaire, constantes critiques, ont fourni à la Science un nouveau criterium pour la détermination des poids moléculaires des substances liquides ou solides. Nous devons ajouter que de nombreuses expériences sont encore nécessaires avant de clore définitivement les controverses auxquelles cette question a déjà donné lieu.*

TABLE DES MATIÈRES.

CHAPITRE I.

DENSITÉ.

CHAPITRE II.

PRESSION OSMOTIQUE ET SA RELATION AVEC LES POIDS MOLÉCULAIRES.

CHAPITRE III.

CRYOSCOPIE.

CHAPITRE IV.

TENSIONS DE VAPEUR DES DISSOLUTIONS.

CHAPITRE V.

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE PAR LA CONSIDÉRATION : 1° DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE; 2° DE LA CHALEUR DE VOLATILISATION OU DE SOLIDIFICATION.

CHAPITRE VI.

RELATIONS ENTRE LE POIDS MOLÉCULAIRE ET LA TENSION SUPERFICIELLE.

CHAPITRE VII.

CHAPITRE VIII.



27065 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
27065 Quai des Grands-Augustins, 55.